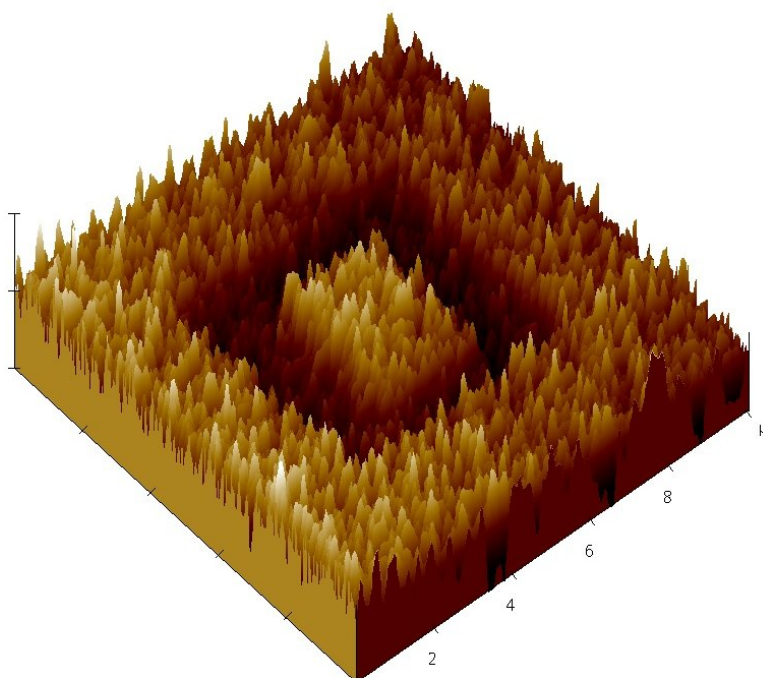


Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diplomarbeit von Alexander Kaiser

Elektronentunneln durch ultradünne ferroelektrische Schichten



Diplomarbeit im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

Betreut durch PD Dr. Hermann Kohlstedt
am Institut für Festkörperforschung
im Forschungszentrum Jülich

Februar 2006

Einleitung

Oxidische Materialien haben in den vergangenen Jahren viel Beachtung gefunden, da sie aufgrund ihrer zahlreichen Funktionalitäten in vielerlei elektronischen Bauelementen eingesetzt werden können. So existieren in oxidischen Materialien isolierende Eigenschaften, die z.B. bei der Verwendung von SiO_2 als Gate-Isolator in Feldeffekttransistoren benutzt werden, aber auch Hochtemperatur-Supraleitung [1], ferromagnetische, ferroelektrische oder metallische Eigenschaften. In multiferroischen Oxiden werden Ferroelektrizität und Ferromagnetismus durch den magnetoelektrischen Effekt miteinander verknüpft [2]. Diese zahlreichen Eigenschaften und die Tatsache, dass viele Oxide in der Perowskit-Struktur mit ähnlichen Gitterparametern vorliegen, machen diese sehr interessant für die Herstellung von dünnen epitaktischen Schichten.

Die Ferroelektrizität ist ein kollektives Phänomen, das in dünnen Filmen unterhalb einer kritischen Schichtdicke unterdrückt wird. Dieses theoretische ferroelektrische Limit wurde 1972 von Batra und Silverman auf etwa 400 nm berechnet [3], konnte jedoch in den vergangenen dreißig Jahren durch neuere theoretische Berechnungen sowie experimentelle Beobachtungen immer weiter gesenkt werden. Dank enormer Fortschritte in der Dünnschichttechnologie konnte in den vergangenen Jahren Ferroelektrizität noch in Schichten nachgewiesen werden, die nicht dicker als wenige Nanometer sind [4, 5]. In diesen Bereichen kommen jedoch neben dem kollektiven Effekt der Ferroelektrizität auch Quantenphänomene wie der Tunneleffekt zum Tragen, so dass Tunnelströme durch ferroelektrische Tunnelbarrieren gemessen werden können. Jüngere Simulationen ergaben aufgrund des piezoelektrischen Effekts, von elektrostatischen Einflüssen und Grenzflächeneffekten eine Abhängigkeit des Tunnelstroms von der ferroelektrischen Polarisierung der Tunnelbarriere [6, 7].

Während dieser Diplomarbeit wurden zur Untersuchung von ferroelektrischen Tunnelkontakten dünne epitaktische Schichten durch Hochdruckspattern hergestellt. Als Ferroelektrikum wurde Barium-Titanat BaTiO_3 in der Perowskit-Struktur, für die Elektroden die ebenfalls perowskitischen Metalle Strontium-Ruthenat SrRuO_3 und Lanthan-Nickelat LaNiO_3 verwendet. Zur strukturellen Charakterisierung wurde Röntgenbeugung (XRD), Rasterkraftmikroskopie (AFM) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Die durch Hochdruckspattern hergestellten Heterostrukturen wurden mittels UV-Lithographie und Argon-Ionenstrahlätzen strukturiert und elektrische $P-U$ -, $C-U$ - und $I-U$ -Messungen sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen bis zu 4 K durchgeführt. Dabei konnte ferroelektrisches Verhalten bis zu 5 nm Schichtdicke nachgewiesen werden.

In Kapitel 1 gebe ich einen Überblick über die Ferroelektrizität, ihre Beschreibung durch die Landau-Theorie, sowie Abweichungen von dieser in dünnen Filmen. Kapitel 2 beinhaltet den Tunneleffekt und Näherungen, um den Tunnelstrom durch Metall-Isolator-Metall-Kontakte zu berechnen, bevor in Kapitel 3 theoretische Berechnungen zu ferroelektrischen Tunnelkontakten (FTJ) und den dort zu erwartenden *Giant Electroresistance*-Effekt (GER) vorgestellt werden. Kapitel 4 beschreibt die verwendeten Materialien und die Herstellung der Proben, Kapitel 5 die bei

dieser Arbeit verwendeten Messmethoden. In Kapitel 6 werden dann die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung und in Kapitel 7 die Ergebnisse der elektrischen Messungen diskutiert, bevor Kapitel 8 die Ergebnisse dieser Diplomarbeit zusammenfasst und einen Ausblick gibt.

Literatur

- [1] J. G. BEDNORZ & K. A. MÜLLER, *Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] M. FIEBIG, *Revival of the magnetoelectric effect*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
- [3] I. P. BATRA & B. D. SILVERMAN, *Thermodynamic Stability of Thin Ferroelectric Films*, Solid State Commun. **11**, 291 (1972).
- [4] D. D. FONG, G. B. STEPHENSON, S. K. STREIFFER, J. A. EASTMAN, O. AUCIELLO, P. H. FUOSS & C. THOMPSON, *Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films*, Science **304**, 1650 (2004).
- [5] Y. S. KIM, D. H. KIM, J. D. KIM, Y. J. CHANG, T. W. NOH, J. H. KONG, K. CHAR, Y. D. PARK, S. D. BU, J.-G. YOON & J.-S. CHUNG, *Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO₃ films*, Appl. Phys. Lett. **86**, 102907 (2005).
- [6] H. KOHLSTEDT, N. A. PERTSEV, J. RODRÍGUEZ CONTRERAS & R. WASER, *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*, Phys. Rev. B **72**, 125341 (2005).
- [7] M. Y. ZHURAVLEV, R. F. SABIRIANOV, S. S. JASWAL & E. Y. TSYMBAL, *Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions*, Phys. Rev. Lett. **94**, 246802 (2005).

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
1 Ferroelektrizität in dünnen Filmen	1
1.1 Ferroelektrizität	1
1.2 Piezoelektrischer Effekt	2
1.3 Theorie des Phasenübergangs	3
1.3.1 Ginzburg-Landau-Theorie	3
1.3.2 Einfluss von elektrischen und mechanischen Randbedingungen	5
1.4 Ferroelektrisches Korrelationsvolumen	8
2 Tunnelstrom durch dünne Schichten	11
2.1 Der Tunneleffekt	11
2.2 Tunneln durch eine eindimensionale Potentialschwelle	11
2.3 Tunneleffekt in drei Dimensionen	12
2.4 Metall-Isolator-Metall-Kontakte	13
2.5 Inelastisches und resonantes Tunneln	16
2.6 Weitere Stromtransport-Mechanismen	16
3 Ferroelektrische Tunnelkontakte	19
3.1 Theoretische Berechnungen	19
3.1.1 Piezoelektrischer Effekt	19
3.1.2 Grenzflächeneffekt	21
3.1.3 Depolarisationsfeld	21
3.2 Experimentelle Resultate	24
4 Herstellung der Proben	27
4.1 Hochdruckputtern	27
4.2 Verwendete Materialien	28
4.2.1 Barium-Titanat BaTiO_3 (Ferroelektrikum)	28
4.2.2 Strontium-Titanat SrTiO_3 (Substrat)	30
4.2.3 Strontium-Ruthenat SrRuO_3 (Elektrode)	30
4.2.4 Lanthan-Nickel-Oxid LaNiO_3 (Elektrode)	31
4.3 Strukturierung der Kontakte	32
4.3.1 Kondensator-Maske	32
4.3.2 Tunnelkontakt-Maske	32

5	Messmethoden	37
5.1	Röntgen-Beugung	37
5.2	Rasterkraftmikroskopie	38
5.3	Piezoresponse-Kraft-Mikroskop (PFM)	40
5.4	Elektrische Messungen	40
5.4.1	Messung mit TF Analyzer	40
5.4.2	Kapazität-Spannungs-Messungen	41
6	Strukturelle Charakterisierung	45
6.1	Röntgenbeugung	45
6.1.1	Röntgen-Reflektivität	45
6.1.2	Strontium-Ruthenat SrRuO_3	46
6.1.3	Lanthan-Nickelat LaNiO_3	46
6.1.4	Barium-Titanat BaTiO_3	47
6.1.5	Messungen an Heterostrukturen	48
6.2	Rasterkraftmikroskopie	49
6.2.1	Strontium-Ruthenat SrRuO_3	49
6.2.2	Lanthan-Nickelat LaNiO_3	50
6.2.3	Barium-Titanat BaTiO_3	51
6.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	51
7	Elektrische Messungen	53
7.1	Piezoresponse-Mikroskopie	53
7.2	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes	53
7.3	Einfluss eines Temperprozesses auf die elektrischen Eigenschaften	54
7.4	<i>Ex-situ</i> hergestellte Heterostrukturen	55
7.4.1	Ultradünne Schichten	56
7.5	<i>In-situ</i> hergestellte Heterostrukturen	57
7.5.1	Untersuchung ultradünner Schichten bei tiefen Temperaturen	59
7.6	Diskussion der ferroelektrischen Eigenschaften	59
7.6.1	Abhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke	59
7.6.2	Frequenz- und Temperaturabhängigkeit	61
7.7	Strom-Spannungs-Charakteristik	62
8	Zusammenfassung und Ausblick	65
	Konferenzbeiträge	67
	Danksagung	69

1 Ferroelektrizität in dünnen Filmen

1.1 Ferroelektrizität

Kristalle, die ohne angelegtes äußeres Feld eine *spontane elektrische Polarisation* aufweisen, deren Richtung durch ein elektrisches Feld geändert werden kann, nennt man *ferroelektrisch*. Die Vorsilbe *ferro-* bezieht sich hierbei nicht auf eine Eigenschaft von Eisen, sondern auf die Analogie zum Ferromagnetismus. In ferroelektrischen Materialien tritt bei einer kritischen Temperatur T_C ein Phasenübergang in den *paraelektrischen* Zustand auf. Oberhalb dieser Temperatur verlieren sie ihre ferroelektrischen Eigenschaften und die Dielektrizitätskonstante ϵ nimmt mit steigender Temperatur rasch ab. Die Ferroelektrizität wurde zuerst im Jahr 1920 von Joseph Valasek in Rochelle-Salz entdeckt [1].

Unterhalb der Phasenübergangstemperatur fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen im Kristall nicht mehr aufeinander, so dass das Material ein spontanes Dipolmoment besitzt. Mit diesem verknüpft ist eine makroskopische spontane Polarisation P_s . Bei Überschreiten der Koerzitivfeldstärke E_c ändert die Polarisation das Vorzeichen. Auch nach Abschalten eines externen Feldes bleibt die spontane Polarisation P_s erhalten. Der Vektor der spontanen Polarisation besitzt im ferroelektrischen Zustand mindestens zwei Gleichgewichtspositionen, zwischen denen durch ein externes Feld umgeschaltet werden kann. Abb. 1.1 zeigt eine typische Hystereseschleife, die beim Umschalten der Polarisation durchlaufen wird.

Die Komponenten des dielektrischen Verschiebungsvektor D berechnen sich nach

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i = \epsilon_0 E_i + \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} E_j + P_{s_i} = \epsilon_{ij} E_j + P_{s_i}. \quad (1.1)$$

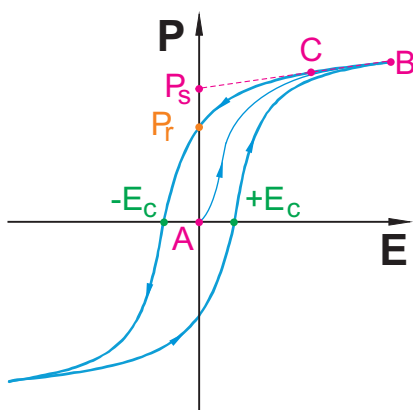
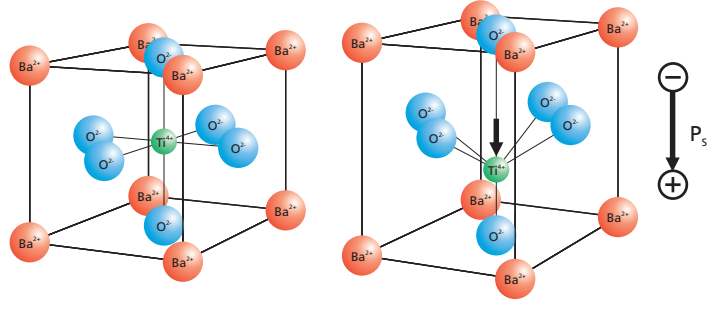


Abb. 1.1: Typische Hystereseschleife eines Ferroelektrikums [2]: Beim ersten Durchlauf der Kurve wird die Kurve A – B durchlaufen. Die *spontane Polarisation* P_s erhält man durch Extrapolieren der Linie B – C für $E = 0$. Tatsächlich sinkt die Polarisation bei $E = 0$ jedoch auf die *remanente Polarisation* P_r . Die Hysteresekurve schneidet die E -Achse beim *Koerzitivfeld* $\pm E_c$.

Abb. 1.2: Einheitszelle von Barium-Titanat in der kubischen paraelektrischen (*links*) und tetragonalen ferroelektrischen Phase (*rechts*)



wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, χ_{ij} der Suszeptibilitätstensor und ϵ_{ij} der Dielektrizitätstensor ist. Die Polarisation P_i setzt sich zusammen aus der Polarisierbarkeit des Materials $P_{E_i} = \chi_{ij}E_j$ und der spontanen Polarisation P_{s_i} [3].

Ferroelektrische Materialien liegen häufig in der Perowskit-Struktur ABO_3 vor, wie in Abb. 1.2 am Beispiel von Barium-Titanat $BaTiO_3$ dargestellt ist. Mit dem Phasenübergang zwischen dem ferro- und paraelektrischen Zustand ist eine strukturelle Änderung verknüpft. Im paraelektrischen Zustand ist Barium-Titanat kubisch, im ferroelektrischen erfolgt eine Verzerrung entlang der polaren Achse in eine tetragonale Symmetrie. Das positiv geladene Ti-Ion verschiebt sich gegenüber dem es umgebenden negativ geladenen Sauerstoff-Oktaeder, so dass ein Dipolmoment entsteht. Bei niedrigeren Temperaturen kann es zu weiteren strukturellen Phasenübergängen kommen, bei denen sich die polare Achse verdreht. Eine weitere Klasse ferroelektrischer Materialien sind Materialien mit Wasserstoff-Brückenbindungen wie z.B. Kaliumdiphosphat KDP. Hier verschieben sich die Protonen des Wasserstoffs zu einer Seite der Brückenbindung [4].

1.2 Piezoelektrischer Effekt

Als *piezoelektrisch* bezeichnet man alle Materialien, bei denen mechanische Spannung zu einer Veränderung der elektrischen Polarisation führt [5, 6]. Aus Symmetriegründen ist jedes ferroelektrische Material auch piezoelektrisch. Der *direkte piezoelektrische Effekt* beschreibt die lineare Beziehung zwischen einer mechanischen Spannung Z_{ik} und der elektrischen Polarisation \mathbf{P} :

$$P_i = d_{ijk}Z_{jk}, \quad (1.2)$$

wobei d_{ijk} der Tensor des piezoelektrischen Koeffizienten ist. Umgekehrt bewirkt ein äußeres angelegtes elektrisches Feld eine mechanische Verzerrung des Kristalls, was durch den *inversen piezoelektrischen Effekt* beschrieben wird:

$$S_{ij} = d_{ijk}E_k \quad (1.3)$$

mit der Verzerrung S_{ij} .

Aus Symmetriegründen bleiben für ein Material mit einer polaren Achse in [001]-Richtung (z.B. ein polarisiertes Ferroelektrikum) drei nicht-verschwindende Komponenten des piezoelektrischen Koeffizienten übrig (s. Abb. 1.3): die *longitudinale, bzw. parallele Komponente* d_{33} , die *transversale, bzw. senkrechte Komponente* d_{31} und die Scherkomponente d_{15} , die hier in der vereinfachten Matrix-Notation angegeben sind [2].

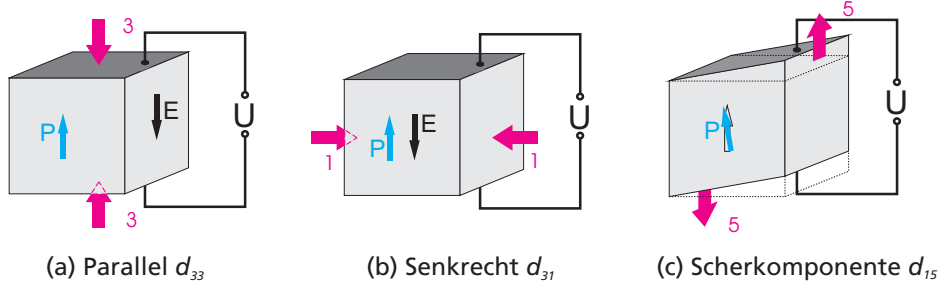


Abb. 1.3: Die drei nicht-verschwindenden Komponenten des piezoelektrischen Koeffizienten für ein Material mit Symmetrie 8m [2].

Neben dem linearen piezoelektrischen Effekt begegnet man in allen dielektrischen Medien der *Elektrostriktion*, die auf einer nicht-linearen Kopplung zwischen elastischem und elektrischem Feld beruht. Dieser elektrostriktive Effekt ist jedoch bei den meisten Materialien nur schwach ausgeprägt und kann vernachlässigt werden.

1.3 Theorie des Phasenübergangs

1.3.1 Ginzburg-Landau-Theorie

Die Ginzburg-Landau-Theorie ist eine Kontinuumsbeschreibung von Phasenübergängen. Da die mikroskopischen Details wie Gitterstruktur und einzelne Dipolmomente unerheblich für das Verhalten der makroskopischen Eigenschaften am Phasenübergang sind, können diese durch einen makroskopischen Ordnungsparameter ersetzt werden [7].

Für die Behandlung von ferroelektrischen Phasenübergängen führen wir die Polarisation P als Ordnungsparameter ein, nach dessen Potenzen die freie Energie F um die Phasenübergangstemperatur T_C entwickelt werden kann [2]:

$$F(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - \frac{1}{2}PE \quad (1.4)$$

In dieser Entwicklung mit den temperaturabhängigen Koeffizienten α , β , γ treten aus Symmetriegründen nur gerade Potenzen von P auf. Dies ist anschaulich klar, da keine der beiden Polarisationsrichtungen begünstigt ist. Somit muss das Polynom symmetrisch gegen Polarisationsumkehr sein (*Zeitumkehrinvarianz*). Die thermodynamisch stabilen Zustände findet man durch Minimierung der freien Energie F bei verschwindendem elektrischen Feld $E = 0$:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4) \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \chi^{-1} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 > 0 \quad (1.6)$$

Die Gl. (1.5) und (1.6) sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für das Auftreten eines Minimums der freien Energie. Sie werden gelöst durch $P = 0$ (*paraelektrische Phase*) und durch die ferroelektrischen Phasen mit $P_S \neq 0$.

Paraelektrische Phase

Die paraelektrische Phase ergibt sich aus der trivialen Lösung $P = 0$. Durch eine Entwicklung von α um die Curie-Temperatur $\Theta \leq T_C$ erhält man ein *Curie-Weiss-Gesetz* für die Suszeptibilität

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (1.7)$$

Phasenübergang erster Ordnung

Wir betrachten nun einen Phasenübergang erster Ordnung, wie er bei vielen Perowskiten stattfindet. Dieser ist gekennzeichnet durch eine Unstetigkeit der ersten Ableitung des thermodynamischen Potentials (hier die freie Energie F) nach dem Ordnungsparameter P , was sich durch abrupte Änderungen der Kristallstruktur bemerkbar macht.

Wählt man den Koeffizienten β negativ $\beta < 0$, so muss der Koeffizient γ positiv sein, da ansonsten die freie Energie F für $P \rightarrow \infty$ gegen $-\infty$ gehen würde. In diesem Fall existieren neben der paraelektrischen Lösung $P = 0$ ferroelektrische Lösungen mit

$$P_s^2 = \frac{|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4C^{-1}(T - \Theta)\gamma}}{\gamma}. \quad (1.8)$$

Durch Einsetzen in Gl. (1.4) erhält man die freie Energie in der ferroelektrischen Phase. Dabei sind fünf Bereiche zu unterscheiden, die in Abb. 1.4(a) dargestellt sind. Weit oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_C existiert nur eine paraelektrische Phase, die bei niedrigeren Temperaturen von einer metastabilen ferroelektrischen Phase begleitet wird. Beim Phasenübergang bei $T = T_C$ existieren drei Minima der freien Energie mit $F = 0$, jedoch existiert auch bei niedrigeren Temperaturen noch eine metastabile paraelektrische Phase, die während des Abkühlvorgangs mit einem Sprung in der spontanen Polarisation in die ferroelektrische Phase übergeht. Unterhalb von T_0 existiert nur noch die stabile ferroelektrische Phase. Der Phasenübergang wird begleitet von einem Sprung in der Entropie von

$$\Delta S = -\frac{3}{8} \frac{\beta}{\gamma C}, \quad (1.9)$$

verbunden mit einer latenten Wärme von $\Delta W = T_C \Delta S$.

Barium-Titanat BaTiO_3 ist ein bekanntes Material mit einem Phasenübergang erster Ordnung. Durch starke Verzerrung eines dünnen Filmes durch das Substrat, kann dieser jedoch durch einen Übergang zweiter Ordnung ersetzt werden [8]. Aufgrund eines Depolarisationsfeldes kann sich bei Verwendung von halbleitenden Elektroden der Charakter des Phasenübergangs stark verändern [9].

Phasenübergang zweiter Ordnung

Ein Phasenübergang zweiter Ordnung ist gekennzeichnet durch eine Unstetigkeit der zweiten Ableitung des thermodynamischen Potentials $F(P, T)$ nach dem Ordnungsparameter P . In diesem

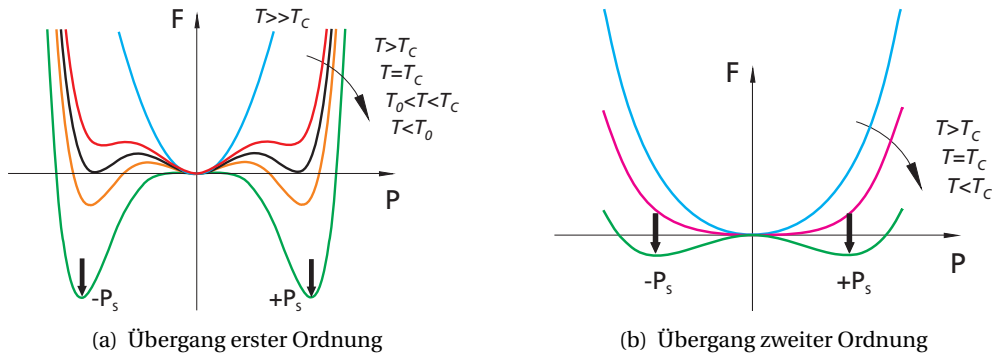


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der freien Energie als Funktion der Polarisation [2].

Fall nehmen wir $\beta > 0$ an und können γ vernachlässigen. Damit existieren neben der paraelektrischen Lösung mit $P = 0$ weitere Minima der freien Energie bei

$$P_S^2 = -\frac{T - \Theta}{\beta C}, \quad (1.10)$$

wobei die Curie-Temperatur Θ der Phasenübergangstemperatur T_C entspricht. Unterhalb dieser existiert nur die ferroelektrische Phase, oberhalb von T_C nur die paraelektrische Phase. Der Phasenübergang zweiter Ordnung zeichnet sich durch eine kontinuierliche Änderung der Polarisation und einen Sprung der spezifischen Wärme von

$$\Delta C_p = \frac{T_C}{2\beta C^2} \quad (1.11)$$

aus.

Ein Beispiel eines Ferroelektrikums mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung ist Triglycin-Sulfat (TGS), welches sich gut mit der Landau-Theorie beschreiben lässt.

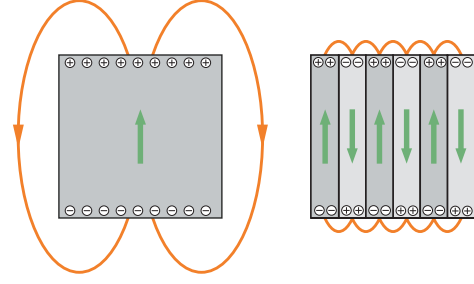
1.3.2 Einfluss von elektrischen und mechanischen Randbedingungen

Die Landau-Theorie in der oben angegebenen Form berücksichtigt nur ideale Ferroelektrika, bei denen alle Dipole das gleiche Dipolmoment besitzen. Fluktuationen in der Polarisation werden hierbei vernachlässigt. In dünnen ferroelektrischen Schichten kommen jedoch durch Depolarisationsfeld, Domänenbildung und mechanische Verzerrung Effekte zum Tragen, die zu räumlichen Fluktuationen in der Polarisation führen. Der Einfluss dieser Effekte soll im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

Koerzitivfeld und Keimbildung

So lässt sich aus der Landau-Theorie ein Polynom dritten Grades für die $E(P)$ -Beziehung herleiten und daraus das Koerzitivfeld E_c berechnen [10], welches jedoch deutlich von experimentellen Ergebnissen abweicht. Der Grund dieser Abweichung besteht darin, dass dynamische Domänenbildungs-Proesse von der statischen Landau-Theorie nicht berücksichtigt werden. Schon

Abb. 1.5: Depolarisationsfeld eines Ferroelektrikums mit einer einzelnen Domäne (links), mit mehreren 180°-Domänen (rechts).



bei niedrigeren Spannungen als der Koerzitivspannung bilden sich durch Fluktuationen an der Grenzfläche zur Elektrode entgegengesetzt polarisierte Keime, die sich ständig neu bilden, wachsen, wieder schrumpfen und verschwinden. Bei Erhöhung der Spannung wachsen diese jedoch zu nadelförmigen Domänen, die sich zunächst parallel zum elektrischen Feld zur gegenüberliegenden Elektrode ausdehnen und sich anschließend auch parallel zu den Elektroden ausbreiten, bis die Polarisation im gesamten Film umgekehrt wurde [11]. Dieses Verhalten wurde 1941 in einer allgemeinen thermodynamischen Theorie von Avrami [12] beschrieben und später von Ishibashi, Orihara und Hashimoto [13, 14] auf Ferroelektrika angewendet. Da die Geschwindigkeit der ferroelektrischen Domänenwände durch die Schallgeschwindigkeit im Material begrenzt ist, können sich diese nicht beliebig schnell bewegen, so dass das Koerzitivfeld E_c mit der Frequenz f steigt. Diese Frequenzabhängigkeit folgt nach dem Ishibashi-Modell einem Potenzgesetz der Form

$$E_c \propto f^{d/\alpha}, \quad (1.12)$$

wobei α von der Form des Anregungssignals abhängt und d die Dimension der Domänen ist.

Depolarisationsfeld

Durch eine homogene Polarisation $\mathbf{P} = (0, 0, P_s)$ entlang der z -Achse bilden sich an den Oberflächen des Ferroelektrikums Flächenladungen $\sigma = \pm P_s$, die ein Depolarisationsfeld

$$\mathbf{E}_D = -4\pi\mathbf{P}_S, \quad (1.13)$$

welches der Polarisation entgegengerichtet ist, erzeugen. Dieses Depolarisationsfeld enthält die elektrostatische Energie

$$F_{\text{dep}} = \frac{1}{2} \int D E_D dV. \quad (1.14)$$

Um diese zu minimieren, zerfällt das Ferroelektrikum in Bereiche unterschiedlicher Polarisation – sog. Domänen. Abb. 1.5 zeigt das Depolarisationsfeld im Falle einer einzelnen und mehrerer um 180° zueinander verdrehter Domänen. Das Auftreten von 180°-Domänen kann in dünnen Filmen dazu führen, dass trotz starker tetragonaler Verzerrung makroskopisch keine Polarisation messbar ist [15]. Jede abrupte Änderung der Polarisation an Domänenwänden bringt zusätzliche Energiekosten mit sich, so dass sich ein Gleichgewicht bildet zwischen der Energie des Depolarisationsfeldes und der Domänenwände. Die Breite l der Domänen im Gleichgewicht hängt von der spontanen Polarisation und der Schichtdicke d ab [3]

$$l \propto \frac{d}{P_s}. \quad (1.15)$$

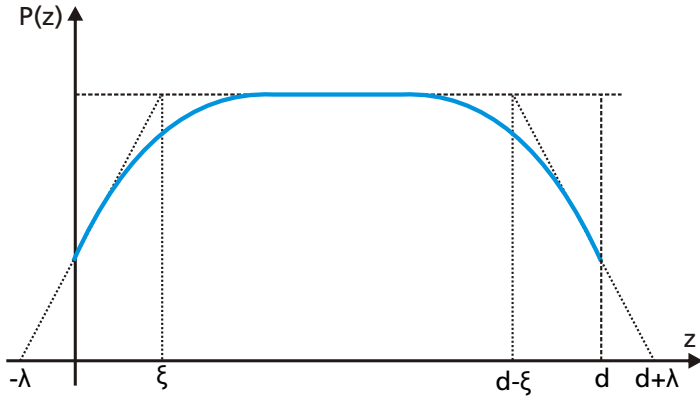


Abb. 1.6: Räumlicher Verlauf der Polarisation in einem Film der Dicke d mit positiver Extrapolationslänge λ [19].

Eine weitere Möglichkeit der Minimierung der elektrostatischen Energie ist die Kompensation der Polarisationsflächenladungen durch freie Ladungsträger aus den metallischen Elektroden oder dem Ferroelektrikum selbst. Im Falle der Bildung einer Flächenladungsdichte σ aus freien Ladungsträgern an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche vermindert sich die Breite der Domänen auf $l \propto 1/(P_s + \sigma)$. Bei vollständiger Kompensation $\sigma = -P_s$ besteht der energetisch niedrigste Zustand aus einer einzelnen Domäne. Eine perfekte Kompensation ist jedoch nicht möglich, da die Kompensation der Oberflächenladungen durch die Abschirmlänge in der Elektrode bestimmt wird. Die *Thomas-Fermi-Abschirmlänge* beträgt beispielsweise in Kupfer $\lambda = 0.55 \text{ \AA}$ [16] und gibt an, bis zu welcher Tiefe elektrische Felder in das Metall eindringen können. Für das bei dieser Arbeit verwendete Metall SrRuO_3 wurde die Abschirmlänge auf $\lambda = 0.8 \text{ \AA}$ bestimmt [17]. Diese nicht vollständige Abschirmung der Polarisationsflächenladungen führt zu einem Depolarisationsfeld, welches von Mehta *et al.* auf

$$E_d = -\frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_F} \left(\frac{2\epsilon_F / d}{2\epsilon_F / d + \epsilon_F / \lambda} \right) \quad (1.16)$$

bestimmt wurde [18], wobei ϵ_F die Dielektrizitätskonstante des Ferroelektrikums und ϵ_e die Dielektrizitätskonstante der Elektrode ist. In dünnen ferroelektrischen Schichten übersteigt dieses Depolarisationsfeld die Polarisation und unterdrückt diese.

Oberflächen-Effekte

Eine weitere Quelle eines Depolarisationsfeldes sind Oberflächeneffekte, die sich durch Ionen an der Grenzfläche des Ferroelektrikums ergeben. Die Ionen an der Oberfläche des Ferroelektrikums haben eine andere Zahl von nächsten Nachbarn als die Ionen im Inneren, so dass auf diese unterschiedliche Kräfte wirken, was zu einer räumlichen Änderung der Polarisation über eine Entfernung vergleichbar mit der Korrelationslänge ξ führt [20]. Zur Beschreibung dieses Effekts fügten Kretschmer und Binder weitere Terme zur Entwicklung der freien Energie F aus Gl. (1.4) hinzu, um auch räumliche Abweichungen der Polarisation und ein Depolarisationsfeld zu berücksichtigen [21, 19]:

$$F = \int_{\text{Volumen}} dr^3 \left[\frac{1}{2} \alpha P^2(\mathbf{x}) + \frac{1}{4} \beta P^4(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \gamma (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} E_d(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}) \right] \quad (1.17)$$

$$+ \int_{\text{Oberfläche 1}} \frac{1}{2} \gamma \lambda^{-1} P^2(\mathbf{x}) + \int_{\text{Oberfläche 2}} \frac{1}{2} \gamma \lambda^{-1} P^2(\mathbf{x}). \quad (1.18)$$

Dabei wurde die *Extrapolationslänge* λ eingeführt, die die Kopplungsstärke in den Oberflächenschichten angibt. Eine positive Extrapolationslänge führt zu einer Unterdrückung der Polarisaton in den Oberflächenschichten (Abb. 1.6), eine negative Extrapolationslänge führt zu deren Verstärkung.

Mechanische Randbedingungen

In dünnen epitaktischen Filmen kommt es durch die vom Substrat vorgegebene Gitterkonstante zu starker mechanischer Verzerrung im Ferroelektrikum. Durch die Gitteranpassung an ein kubisches Substrat mit Gitterparameter b wirkt auf einen dünnen Film die mechanische Verzerrung

$$S_m = \frac{b^* - a_0}{b^*} \quad (1.19)$$

mit dem Gitterparameter des freistehenden Films a_0 , wobei aufgrund einer teilweisen Relaxierung der effektive Gitterparameter des Substrats b^* [22] verwendet werden muss. Aufgrund der Verzerrung des Ferroelektrikums kommt es zu drastischen Änderungen der ferroelektrischen Eigenschaften, wie Pertsev *et al.* mithilfe einer modifizierten Version des elastischen Gibbs-Potentials berechneten [8]. So dreht sich der Polarisationsvektor bei Wachstum unter Dehnung des Gitterparameters $S_m > 0$ in die Schichtebene, Wachstum unter Stauchung $S_m < 0$ stabilisiert die Polarisaton senkrecht zur Filmebene und erhöht die spontane Polarisaton P_s über den Wert von Einkristallen [23]. Ein Phasendiagramm unter Berücksichtigung der Gitteranpassung ist in Abb. 4.4 auf S. 30 dargestellt.

1.4 Ferroelektrisches Korrelationsvolumen

Die Ferroelektrizität ist wie auch der Ferromagnetismus ein kollektiver Effekt, der ein gewisses *Korrelationsvolumen* erfordert, um sich zu stabilisieren. Dies ist zum einen darin begründet, dass einzelne Dipole frei im Raum rotieren können und erst durch die Wechselwirkung mit anderen Dipolen ihre Polarisaton in einer Richtung stabilisiert wird, zum anderen sorgt aber auch das oben beschriebene Depolarisationsfeld dafür, dass in dünne Schichten aus ferroelektrischen Materialien unterhalb einer kritischen Dicke die Ferroelektrizität unterdrückt wird. So wurde 1972 aufgrund des Auftretens des Depolarisationsfeldes die kritische Schichtdicke von Batra und Silverman auf etwa 400 nm bestimmt [24]. Sowohl durch theoretische Berechnungen wie auch aufgrund von experimentellen Ergebnissen wurde dieses Minimum jedoch seitdem immer weiter herabgesetzt. So konnte an Blei-Titanat PbTiO_3 durch Röntgenstreuung mit Synchrotronstrahlung eine ferroelektrische tetragonale Verzerrung an 16 Å dicken Filmen nachgewiesen werden [25], bei der Röntgenstreuung auftretende Satelliten-Peaks sind ein Hinweis für die Existenz von Streifendomänen in 12 Å dicken Filmen [26]. Durch Piezoresponse-Mikroskopie konnte die Ferroelektrizität eindeutig in 24 Å dicken PbTiO_3 -Filmen nachgewiesen werden [27], während nach Ab-Initio-Berechnungen sogar das Auftreten von Ferroelektrizität in einer Einheitszelle (4 Å) dicken PbTiO_3 -Filmen zu erwarten ist. Bei Verwendung von ferroelektrischen Polymeren wie P(VDF-TrFE) konnte Ferroelektrizität anhand von elektrischen Messungen eindeutig in zwei Monolagen (10 Å) dicken Schichten nachgewiesen werden [28].

Für das bei dieser Arbeit verwendete Barium-Titanat BaTiO_3 wurde anhand von Ab-Initio-Berechnungen die kritische Dicke auf sechs Einheitszellen (24 \AA) bestimmt. Kim *et al.* berichteten von der Messung ferroelektrischer $P - E$ -Hystereseschleifen in $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ -Kondensatoren mit 5 nm dicken BaTiO_3 -Schichten [29]. Das laterale Limit für das Auftreten von Ferroelektrizität wurde für entlang der polaren Achse unendlich ausgedehnte BaTiO_3 -Nanodrähte durch Ab-Initio-Berechnungen auf einen Durchmesser von $d = 1.2 \text{ nm}$ bestimmt [30].

Literatur

- [1] J. VALASEK, *Piezoelectric and allied phenomena in rochelle salt*, Phys. Rev. **15**, 537 (1920).
- [2] D. RICHTER & S. TROLIER-MCKINSTRY, *Ferroelectrics*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).
- [3] A. S. SONIN & B. A. STRUKOW, *Einführung in die Ferroelektrizität* (Vieweg, Braunschweig, 1974).
- [4] F. JONA & G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals*, International Series of Monographs on Solid State Physics (Pergamon Press, Oxford, 1962).
- [5] C. KITTEL, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Aufl. (Oldenbourg, München, 1999).
- [6] B. JAFFE, W. R. COOK & H. JAFFE, *Piezoelectric Ceramics*, Non-Metallic Solids (Academic Press, London, 1971).
- [7] F. SCHWABL, *Statistische Mechanik*, 1. Aufl. (Springer, Berlin, 2000).
- [8] N. A. PERTSEV, A. G. ZEMBILGOTOV & A. K. TAGANTSEV, *Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
- [9] I. P. BATRA, P. WURFEL & B. D. SILVERMAN, *New Type of First-Order Phase Transition in Ferroelectric Thin Films*, Phys. Rev. Lett. **30**, 384 (1973).
- [10] J. RODRÍGUEZ CONTRERAS, *Ferroelectric Tunnel Junctions*, Dissertation, Universität zu Köln (2003).
- [11] J. F. SCOTT, *Ferroelectric Memories* (Springer, Berlin, 2000).
- [12] M. AVRAMI, *Kinetics of Phase Change III – Granulation, Phase Change, and Microstructure*, J. Chem. Phys. **9**, 177 (1941).
- [13] H. ORIHARA, S. HASHIMOTO & Y. ISHIBASHI, *A Theory of $D - E$ Hysteresis Loop Based on the Avrami Model*, J. Phys. Soc. Jap. **63**, 1031 (1994).
- [14] S. HASHIMOTO, H. ORIHARA & Y. ISHIBASHI, *Study on $D - E$ Hysteresis Loop of TGS Based on the Avrami-Type Model*, J. Phys. Soc. Jap. **63**, 1601 (1994).
- [15] V. NAGARAJAN, J. JUNQUERA, J. Q. HE, C. L. JIA, K. LEE, Y. K. KIM, T. ZHAO, P. GHOSEZ, K. M. RABE, S. BAIK, R. WASER & R. RAMESH, *Scaling of structure and electrical properties in ultra-thin epitaxial ferroelectric heterostructures*, eingereicht bei J. Appl. Phys. (2006).
- [16] H. IBACH & H. LÜTH, *Festkörperphysik*, 4. Aufl. (Springer, Berlin, 1995).
- [17] D. J. KIM, J. Y. YO, Y. S. KIM, Y. J. CHANG, J. S. LEE, J.-G. YOON, T. K. SONG & T. W. NOH, *Depolarization Field and Polarization Relaxation in Ultrathin Ferroelectric BaTiO_3 Capacitors*, arXiv:cond-mat/0506480 (2005).
- [18] R. R. MEHTA, B. D. SILVERMAN & J. T. JACOBS, *Depolarization fields in thin ferroelectric films*, J. Appl. Phys. **44**, 3379 (1973).

- [19] K. BINDER, *Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and antiferroelectrics*, Ferroelectrics **35**, 99 (1981).
- [20] L. BAUDRY & J. TOURNIER, *Lattice model for ferroelectric thin film materials including surface effects: Investigation on the „depolarizing“ field properties*, J. Appl. Phys. **90**, 1442 (2001).
- [21] R. KRETSCHMER & K. BINDER, *Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets*, Phys. Rev. B **20**, 1065 (1979).
- [22] J. S. SPECK & W. POMPE, *Domain configuration due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory*, J. Appl. Phys. **76**, 466 (1994).
- [23] A. G. ZEMBILGOTOV, N. A. PERTSEV, H. KOHLSTEDT & R. WASER, *Ultrathin epitaxial ferroelectric films grown on compressive substrates: Competition between the surface and strain effects*, J. Appl. Phys. **91**, 2247 (2002).
- [24] I. P. BATRA & B. D. SILVERMAN, *Thermodynamic Stability of Thin Ferroelectric Films*, Solid State Commun. **11**, 291 (1972).
- [25] D. D. FONG, C. CIONCA, Y. YACOBY, G. B. STEPHENSON, J. A. EASTMAN, P. H. FUOSS, S. K. STREIFFER, C. THOMPSON, R. CLARKE, R. PINDAK & E. A. STERN, *Direct structural determination in ultrathin ferroelectric films by analysis of synchrotron x-ray scattering measurements*, Phys. Rev. B **71**, 144112 (2005).
- [26] D. D. FONG, G. B. STEPHENSON, S. K. STREIFFER, J. A. EASTMAN, O. AUCIELLO, P. H. FUOSS & C. THOMPSON, *Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films*, Science **304**, 1650 (2004).
- [27] C. LICHTENSTEIGER, J.-M. TRISCONE, J. JUNQUERA & P. GHOSEZ, *Ferroelectricity and tetragonality in ultrathin PbTiO_3 films*, Phys. Rev. Lett. **94**, 047603 (2005).
- [28] A. V. BUNE, V. M. FRIDKIN, S. DUCHARME, L. M. BLINOV, S. P. PALTO, A. V. SOROKIN, S. G. YUDIN & A. ZLATKIN, *Two-dimensional ferroelectric films*, Nature **391**, 874 (1998).
- [29] Y. S. KIM, D. H. KIM, J. D. KIM, Y. J. CHANG, T. W. NOH, J. H. KONG, K. CHAR, Y. D. PARK, S. D. BU, J.-G. YOON & J.-S. CHUNG, *Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO_3 films*, Appl. Phys. Lett. **86**, 102907 (2005).
- [30] G. GENESTE, E. BOUSQUET, J. JUNQUERA & P. GHOSEZ, *Finite-size effects in BaTiO_3 nanowires*, arXiv:cond-mat/0503362 (2006).

2 Tunnelstrom durch dünne Schichten

2.1 Der Tunneleffekt

Verschiedene Experimente Anfang des 20. Jahrhunderts (siehe z.B. [1]) zeigten, dass Materieteilchen sowohl Teilchen-, wie auch Wellencharakter besitzen und somit durch die „Wellenmechanik“ beschrieben werden müssen [2]. Eine Zustandsgleichung für solche quantenmechanischen Teilchen liefert die Schrödinger-Gleichung [3]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t). \quad (2.1)$$

Die Schrödinger-Gleichung besitzt auch für klassisch nicht zugängliche Bereiche, d.h. für Bereiche, in denen das Potential $V(\mathbf{x})$ höher ist als die Energie des Teilchens E , eine nicht-verschwindende Lösung, daher können quantenmechanische Teilchen durch eine Potentialbarriere „hindurchtunneln“ [4]. Ein Beispiel für diesen Tunneleffekt ist der Alpha-Zerfall von Kernen. Hier tunneln Helium-Kerne aus dem Kern durch die Coulomb-Barriere der Elektronenhülle [5]. Technische Anwendung findet der Tunneleffekt in Tunneldioden [6], Josephson-Kontakten [7] und dem Tunnel-Magnetwiderstand [8].

2.2 Tunneln durch eine eindimensionale Potentialschwelle

Wir betrachten nun den Fall, dass ein Teilchen mit Energie E auf eine Potentialbarriere $V(x) = V_0 \Theta(a - |x|)$ mit $E < V_0$ trifft. Ein klassisches Teilchen würde von der Barriere vollständig reflektiert werden. Die Schrödinger-Gleichung liefert für quantenmechanische Teilchen jedoch auch Lösungen innerhalb der Potentialbarriere, wobei wir nur nicht-zeitabhängige Lösungen betrachten. Außerhalb der Barriere ergibt sich die bekannte Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -k^2 \psi(x) \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (2.2)$$

Innerhalb der Barriere ergibt sich die Gleichung

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \kappa^2 \psi(x) \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad (2.3)$$

deren Lösungen exponentiell ansteigen oder abfallen.

Mit dem Ansatz $\psi \sim e^{ikx}$ außerhalb der Barriere und $\psi \sim e^{\kappa x}$ innerhalb der Barriere, kann man unter Verwendung der Stetigkeitsforderung für die Wellenfunktion ψ und deren Ableitung die Anschlussbedingungen bei $x = \pm a$ aufstellen und damit die Gesamt-Wellenfunktion bestimmen (siehe z.B. [3]).

Die Transmissionswahrscheinlichkeit T gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen, das auf die Potentialschwelle trifft, diese Schwelle durchdringt. Sie ist definiert als das Verhältnis aus einfallendem J_i und transmittiertem Elektronenstrom J_t . Für den Transmissionskoeffizienten ergibt sich

$$T = \frac{J_i}{J_t} = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2}\right) \sinh^2(\kappa d)}. \quad (2.4)$$

Im Grenzfall einer sehr hohen und breiten Barriere ist $\kappa d \gg 1$ und es ergibt sich:

$$T \cong \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2}\right)^2 e^{-2\kappa d} \cong \exp\left(-2\sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{d}{\hbar}\right). \quad (2.5)$$

Somit nimmt der Transmissionskoeffizient und damit der Tunnelstrom exponentiell mit der Dicke der Tunnelbarriere ab. Für typische Barrierenhöhen im Bereich von 1 eV beträgt die charakteristische Abklingrate $1/\kappa$ weniger als 1 Å.

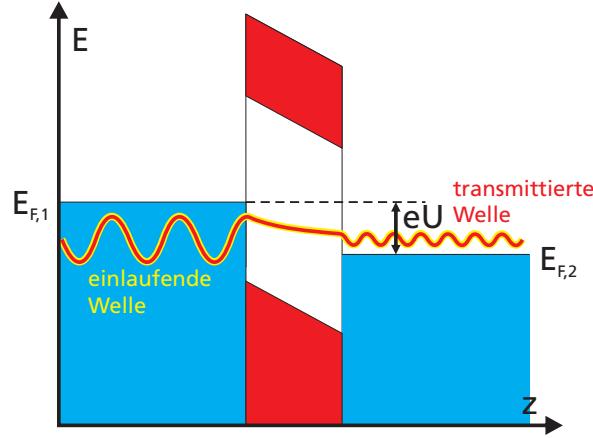


Abb. 2.1: Tunnelbarriere mit Wellenfunktion

In der semiklassischen WKB-Näherung, die von Wentzel, Kramers und Brillouin 1926 entwickelt wurde, kann die Tunnelwahrscheinlichkeit T auch für nicht-rechteckförmige kontinuierliche Potentialberge angegeben werden:

$$T = \exp\left(-2 \int_a^b \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx\right) = \exp\left(-2 \int_a^b \kappa(x, E) dx\right) \quad (2.6)$$

2.3 Tunneleffekt in drei Dimensionen

In drei Dimensionen lässt sich die Wellenfunktion für den Fall, dass das Potential unabhängig von x und y ist, angeben als

$$\Psi(x, y, z) = \exp(i(k_x x + k_y y + k_z z))\psi(z). \quad (2.7)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz des Potentials in der xy -Ebene ist die parallele Komponente des Wellenvektors \mathbf{k}_{\parallel} erhalten und man erhält für die Transmissionswahrscheinlichkeit nach Ref. [9]:

$$T(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_z^2 + \kappa^2}{4k_z^2 \kappa^2} \right)^2 \sinh^2(\kappa d)} \quad (2.8)$$

$$\text{mit } \kappa(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E_z)} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(V_0 - E + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \right)}, \quad (2.9)$$

$$\text{bzw. } k_z = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \right)}. \quad (2.10)$$

In Metallen ist die Energie der am Ladungstransport beteiligten Elektronen in etwa durch die Fermi-Energie E_F gegeben. Die mittlere Transmission durch die Barriere erhält man durch Integration der k_{\parallel} -abhängigen Transmissionswahrscheinlichkeit über alle k_{\parallel} für eine gegebene Fermi-Energie. Im \mathbf{k} -Raum entspricht dies dem Kreisring, den man erhält, wenn man die k_z -Ebene mit der Oberfläche der Fermi-Kugel schneidet:

$$T_{3D} = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint d^2 k_{\parallel} T(k_{\parallel}). \quad (2.11)$$

Mit $\kappa(k_{\parallel}) \cong \kappa(0) + \frac{1}{2} \frac{k_{\parallel}^2}{\kappa(0)}$ und dem Ansatz $\kappa(0)d \gg 1$ für dicke und hohe Barrieren wird das Integral vor allem von Beiträgen mit kleinem k_{\parallel} bestimmt, d.h. von Elektronen, die fast senkrecht auf die Barriere treffen. Damit erhält man den Grenzfall

$$T_{3D} \cong T(0) \frac{\kappa(0)}{4\pi d}. \quad (2.12)$$

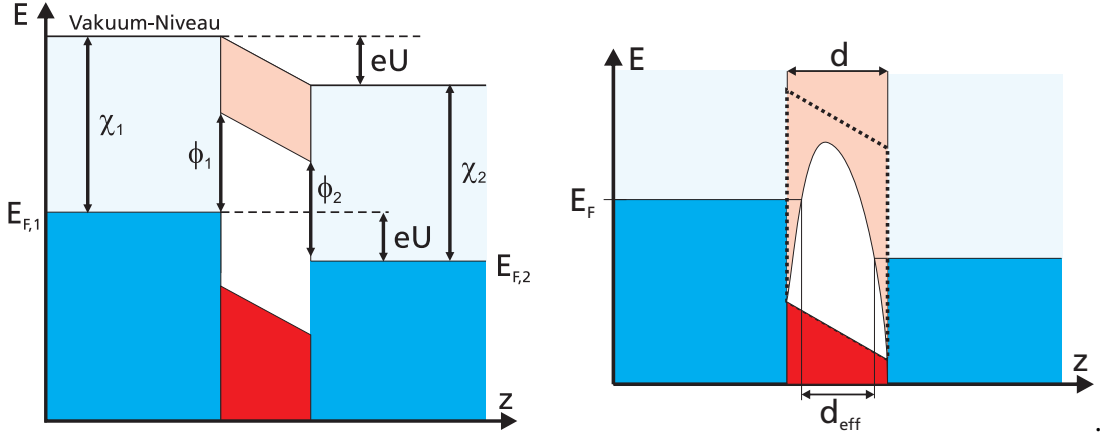
2.4 Metall-Isolator-Metall-Kontakte

Wir betrachten nun einen dünnen Isolator zwischen zwei metallischen Elektroden, die beide durch das freie-Elektronen-Modell (s. z. B. [10]) mit der Fermi-Energie E_F beschrieben werden können und sich im thermischen Gleichgewicht befinden, so dass bei $T = 0$ nur ein Stromfluss stattfindet, wenn eine Spannung U angelegt wird, welche nach Konvention die Energie der rechten Elektrode um eU absenkt (siehe Abb. 2.2(a)). Die Temperaturabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit ist jedoch sehr klein, wenn die Höhe der Tunnelbarriere groß gegenüber der thermischen Energie ist $\phi \gg k_B T$.

Für die Tunnelstromdichte J_{12} von links nach rechts (entlang der z -Richtung) erhalten wir durch Integration über alle beteiligten \mathbf{k} -Zustände [11]

$$J_{12} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \iiint d^2 k_{\parallel} dk_z v_z T(E_z) f(E) [1 - f(E + eU)] \quad (2.13)$$

mit der Gruppengeschwindigkeit $v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_z}$ und der Fermi-Funktion $f(E)$, die verwendet werden muss, um sicherzustellen, dass der Anfangszustand besetzt und der um eU abgesenkte Endzustand frei ist.



(a) Trapezförmige Tunnelbarriere: Die hell eingefärbten Bereiche sind freie Elektronenzustände im Metall (blau), bzw. Isolator (rot). $\chi_{1,2}$ sind die Austrittsarbeiten der Metallelektroden, $\phi_{1,2}$ die linke und rechte Barrierrhöhe.

(b) Rechteckige Tunnelbarriere unter Berücksichtigung des klassischen Bildpotentials: Die gepunktete Linie zeigt den Verlauf der trapezförmigen Barriere

Abb. 2.2: Metall-Isolator-Metall-Kontakte

Für die Stromdichte J_{21} von rechts nach links erhält man analog

$$J_{21} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \iiint d^2 k_{\parallel} dk_z v_z T(E_z) f(E + eU) [1 - f(E)] \quad (2.14)$$

und damit die Nettostromdichte

$$J = J_{12} - J_{21} = \frac{2e}{(2\pi)^3 \hbar} \int_0^{\infty} dE_z f(E) - f(E + eU) \iint d^2 k_{\parallel} T(E_z). \quad (2.15)$$

Es tragen nur Elektronen mit einer Energie zwischen E_F und $E_F - eU$ zu einem Tunnelstrom bei, da nur diese Elektronen freie Zustände in der rechten Elektrode vorfinden. Im \mathbf{k} -Raum entspricht dies dem Volumen begrenzt von der Fermi-Fläche und der Energie-Fläche mit $E = E_F - eU$. Wir betrachten nur Elektronen, die sich in positiver z -Richtung bewegen, und müssen daher nur das halbe Volumen berücksichtigen. Da die Transmissionswahrscheinlichkeit konstant für konstante Werte für E_z ist, führen wir die Integration über scheibenförmige Gebiete aus und erhalten nach [11]

$$J = \frac{2em}{(2\pi)^2 \hbar^3} \left[eU \int_0^{E_F - eU} T(E_z, U) dE_z + \int_{E_F - eU}^{E_F} T(E_z, U) (E_F - E_z) dE_z \right] \quad (2.16)$$

und können nun für die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E_z, U)$ den WKB-Ausdruck einsetzen.

Zur Vereinfachung kann die Barrierrhöhe auch, wie von Simmons vorgeschlagen [12], durch eine mittlere Barrierrhöhe

$$\bar{\phi} = \frac{1}{d} \int_a^b \phi(z) dz \quad (2.17)$$

ersetzt werden. In dem Fall vereinfacht sich der Transmissionsfaktor zu

$$T(E_z) = \exp\left(-\frac{\sqrt{8m}}{\hbar} d \sqrt{\bar{\phi} - E_x + E_F}\right) \quad (2.18)$$

und man erhält für die Tunnelstromdichte

$$J = \underbrace{\frac{e}{4\pi^2 \hbar d^2}}_{J_0} \left(\bar{\phi} \exp(-A \bar{\phi}^{1/2} d) - (\bar{\phi} - eU) \exp(-A(\bar{\phi} - eU)^{1/2} d) \right) \quad (2.19)$$

mit $A = \sqrt{8m}/\hbar$.

Im Grenzfall niedriger Spannung $eU \ll \bar{\phi}$ erhält man eine ohmsche I-U-Abhängigkeit mit exponentieller Abhängigkeit von der Barrierendicke und -höhe. Im Grenzfall sehr hoher Spannungen $eU > \bar{\phi} + E_F$ gelangt man in den Feldemissions- oder Fowler-Nordheim-Bereich mit $J \propto U^2 \exp(-\text{konst.}/U)$.

Im wichtigen Bereich $eU < \bar{\phi}$ wird die rechteckförmige Barriere zu einer trapezförmigen verkippt, wobei sich die effektive Barrierenbreite nicht ändert. Mit $\phi(z, U) = \phi_0 - \frac{z}{d} eU$ erhält man nun

$$J = J_0 \left\{ \left(\phi_0 - \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-A \left(\phi_0 - \frac{eU}{2} \right) \right] - \left(\phi_0 + \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-A \left(\phi_0 + \frac{eU}{2} \right) \right] \right\}. \quad (2.20)$$

Falls die beiden Elektroden aus Metallen mit unterschiedlichen Werten für die Austrittsarbeit ϕ_1 und ϕ_2 bestehen, existiert ein intrinsisches Kontaktpotential $(\phi_2 - \phi_1)/e$ und die Potentialbarriere wird auch ohne angelegte Spannung trapezförmig. Die Barrierenhöhe in Abhängigkeit der angelegten Spannung ist in dem Fall durch

$$\phi(z, U) = \phi_1 + \frac{z}{d} (\phi_2 - eU - \phi_1) \quad (2.21)$$

gegeben. Für diesen Fall wurde von Brinkman *et al.* [13] der Asymmetrie-Parameter $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ eingeführt. Mit diesem berechnete er einen analytischen Ausdruck für die Tunnel-Leitfähigkeit $G(U) = \frac{dJ}{dU}$:

$$G(U) = G(0) \left[1 - \left(\frac{e\sqrt{2m}}{12\hbar} \frac{d\Delta\phi}{\phi^{3/2}} \right) U + \left(\frac{e^2 m}{4\hbar^2} \frac{d^2}{\phi} \right) U^2 \right] \quad (2.22)$$

$$\text{mit } G(0) = \frac{\sqrt{2m\bar{\phi}}}{4\pi^2 d} \left(\frac{e}{\hbar} \right)^2 \exp \left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} d \bar{\phi}^{1/2} \right) \quad (2.23)$$

Diese sog. Brinkman-Formel ist zu ungefähr 10% genau, wenn die Barrierendicke größer als 10 \AA ist und die Asymmetrie $\Delta\phi$ kleiner als die mittlere Barrierenhöhe ist $\Delta\phi/\bar{\phi} < 1$.

Für eine exaktere Bestimmung des Tunnelstroms muss auch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Metall-Isolator-Grenzflächen betrachtet werden. Dies geschieht durch die Berücksichtigung von Bildpotentialen. Dadurch wird die effektive Breite der Barriere reduziert und die Kanten der rechteckigen Barriere abgerundet, wie in Abb. 2.2(b) dargestellt [14].

2.5 Inelastisches und resonantes Tunneln

Die oben gemachten Näherungen gelten nur für den idealisierten Fall des *direkten und elastischen Tunnelns*, d.h. dass sich die Energie des Elektrons während des Tunnelprozesses nicht ändert und das Elektron keine lokalisierten Zustände innerhalb der Tunnelbarriere besetzt. Der Tunnelstrom verhält sich in diesem Fall wie

$$J_{\text{direkt}} \propto \exp(-2\kappa d). \quad (2.24)$$

Für $eU \gg k_B T$ ist die Temperaturabhängigkeit des Tunnelstroms zu vernachlässigen.

Mit steigender Barrierendicke gewinnt das Tunneln über lokalisierte Zustände in der Barriere an Bedeutung. Den *resonanten Tunnelprozess* kann man sich als zwei aufeinanderfolgende Tunnelprozesse denken: Das Elektron tunnelt von der linken Elektrode auf den lokalisierten Zustand und dann nach einer Lebensdauer τ von diesem in die rechte Elektrode. Aufgrund der endlichen Lebensdauer τ des lokalisierten Zustandes ist dieser um die Energie Γ verschmiert. Nach [15] nimmt der Tunnelstrom mit

$$J_{\text{resonant}} \propto \exp(-\kappa d) \quad (2.25)$$

und damit mit zunehmender Barrierendicke langsamer ab als im Fall des direkten Tunnelns. In den resonanten Tunnelstrom geht noch die Dichte der lokalisierten Zustände als Vorfaktor ein. Bei dicken Barrieren dominiert jedoch resonantes Tunneln über lokalisierte Zustände gegenüber dem direkten Tunneln.

Dominierend wird in dickeren Tunnelbarrieren der Stromtransport durch *inelastisches Tunneln*. Dabei emittiert oder absorbiert das tunnelnde Elektron in der Tunnelbarriere Phononen mit der Energie $\hbar\omega$. In magnetischen Tunnelbarrieren werden auch Magnonen am Tunnelprozess beteiligt. Glazman und Matveev [16] behandelten den Fall des inelastischen Tunnelns über zwei lokalisierte Zustände. Sie erhalten eine Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Barrierenbreite von

$$J_{\text{inelastisch}} \propto \exp\left(-\frac{2}{3}\kappa d\right). \quad (2.26)$$

Bei höheren Barrierenbreiten erwartet man also, dass der Tunnelstrom durch inelastische Prozesse dominiert wird.

2.6 Weitere Stromtransport-Mechanismen

Neben dem Tunnelstrom sind vor allem für dickere Schichten und hohe Temperaturen andere Mechanismen des Stromtransports wichtig. Einen Überblick über die verschiedenen Mechanismen bieten Simmons [17] und mit besonderem Hinblick auf ferroelektrische Oxide Dawber *et al.* [18]. Wichtig für den Stromtransport durch dünne Metall-Isolator-Metall-Kontakte sind zum einen der Schottky-Effekt, durch den Elektronen aus der Metall-Isolator-Grenzfläche in das Leitungsband des Isolators injiziert werden, sowie der Poole-Frenkel-Effekt, die Feld-unterstützte thermische Ionisierung von Donator-Atomen im Isolator [19]. Desweiteren findet bei hohen Spannungen das oben bereits erwähnte Fowler-Nordheim-Tunneln statt.

Literatur

- [1] H. HAKEN & H. C. WOLF, *Atom- und Quantenphysik* (Springer, Berlin, 1996).
- [2] L. DE BROGLIE, *Waves and Quanta*, Nature **112**, 540 (1923).
- [3] F. SCHWABL, *Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1990).
- [4] J. FRENKEL, *On the electrical resistance of contacts between solid conductors*, Phys. Rev **36**, 1604 (1930).
- [5] G. GAMOW, *Zur Quantentheorie des Atomkernes*, Z. Phys. **51**, 204 (1928).
- [6] L. ESAKI, *New Phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions*, Phys. Rev. **109**, 603 (1958).
- [7] B. D. JOSEPHSON, *Possible new effects in superconductive tunneling*, Phys. Lett. **1**, 251 (1962).
- [8] M. JULLIERE, *Tunneling between ferromagnetic films*, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- [9] R. GROSS & A. MARX, *Vorlesungsskript Spinelektronik* (Walther-Meißner-Institut, München, 2004).
- [10] N. W. ASHCROFT & N. D. MERMIN, *Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 2005).
- [11] E. L. WOLF, *Principles of electron tunneling spectroscopy*, Bd. 71 von *International series of monographs on physics* (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [12] J. G. SIMMONS, *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- [13] W. F. BRINKMAN, R. C. DYNES & J. M. ROWELL, *Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers*, J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970).
- [14] J. G. SIMMONS, *Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by Thin Insulating Film*, J. Appl. Phys. **34**, 2581 (1963).
- [15] J. HALBRITTER, *Potential barrier model incorporating localized states explaining tunnel anomalies*, J. Appl. Phys. **58**, 1320 (1985).
- [16] L. I. GLAZMAN & K. A. MATVEEV, *Inelastic tunneling across thin amorphous films*, Sov. Phys. JETP **67**, 1276 (1988).
- [17] J. G. SIMMONS, *Conduction in thin dielectric films*, J. Phys. D.: Appl. Phys. **4**, 613 (1971).
- [18] M. DAWBER, K. M. RABE & J. F. SCOTT, *Physics of thin-film ferroelectric oxides*, Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005), to be published in Rev. Mod. Phys. (2005).
- [19] J. G. SIMMONS, *Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems*, Phys. Rev. **155**, 657 (1967).

3 Ferroelektrische Tunnelkontakte

Einen Metall-Ferroelektrikum-Metall-Kontakt mit einer nur wenige Nanometer dicken ferroelektrischen Tunnelbarriere bezeichnet man als *ferroelektrischen Tunnelkontakt* (FTJ). Dabei erwartet man infolge des inversen piezoelektrischen Effekts, von Grenzflächen-Effekten und des Depolarisationsfeldes eine Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Polarisierung der Tunnelbarriere [1, 2]. Das Konzept von ferroelektrischen Tunnelbarrieren wurde bereits 1971 von IBM [3] und 1996 von Philips [4] vorgestellt, die ersten theoretischen Berechnungen [5, 2, 6] und experimentellen Ansätze [7] wurden jedoch erst in den letzten Jahren veröffentlicht.

3.1 Theoretische Berechnungen

In ferroelektrischen Tunnelbarrieren manifestieren sich drei Effekte, die bei Umschalten der Polarisation die Eigenschaften der Tunnelbarriere dahingehend ändern können, dass sich der Tunnelstrom entscheidend ändert. Diese sollen im folgenden vorgestellt werden.

3.1.1 Piezoelektrischer Effekt

Der *inverse piezoelektrische Effekt* (s. Kap. 1.2) ist der offensichtlichste der drei hier beschriebenen Effekte, denen ein entscheidender Einfluss auf die Eigenschaften der Tunnelbarriere zugeschrieben wird. Aufgrund des inversen piezoelektrischen Effektes verhält sich die Dicke einer ferroelektrischen Schicht wie

$$d = d_0 + d_{33} V. \quad (3.1)$$

Dabei ändert der piezoelektrische Koeffizient d_{33} bei Umschalten der Polarisation sein Vorzeichen, verbunden mit einem sprunghaften Anstieg der Dicke beim Überschreiten des Koerzitivfeldes. Da der Tunnelstrom u.a. exponentiell von der Barrierendicke abhängt, ist dieser Effekt ein möglicher Hinweis auf das Auftreten einer Hysterese in der Tunnelstrom-Spannungs-Charakteristik.

Desweiteren verändern sich durch den inversen piezoelektrischen Effekt noch weitere für den Tunnelstrom wichtige Parameter. So ist zu erwarten, dass die Veränderung der atomaren Abstände auch die Bandstruktur und die effektive Masse der Elektronen beeinflusst. So hängt nach der Bloch'schen *Tight-Binding*-Methode [8] die effektive Masse m^* nach

$$m^* \propto \exp\left(\frac{a}{r_\alpha}\right) \quad (3.2)$$

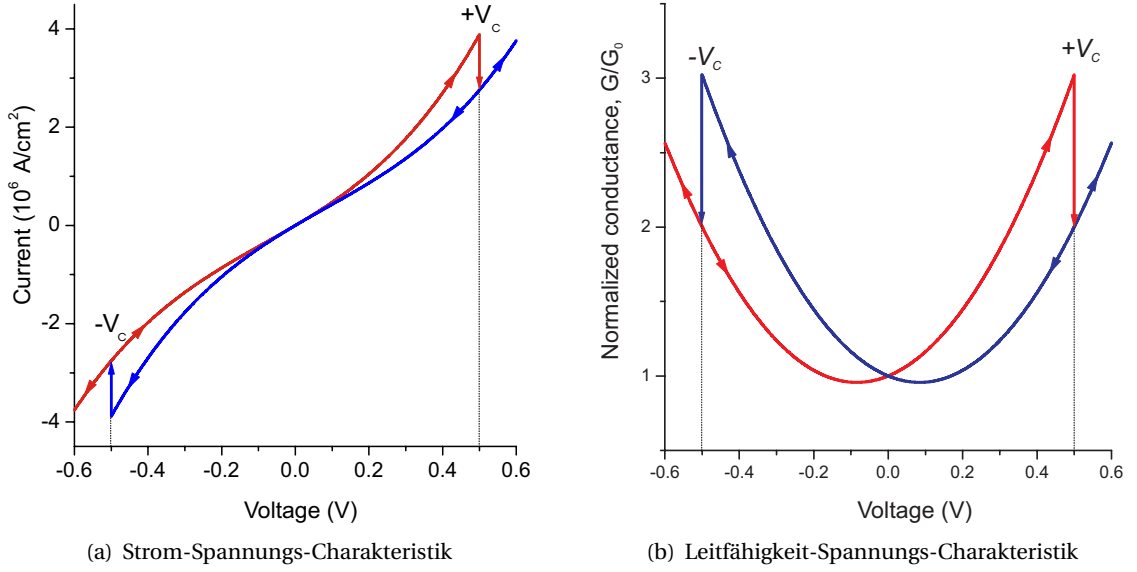


Abb. 3.1: Einfluss des inversen piezoelektrischen Effekts auf die Strom-Spannungs-Charakteristik und Leitfähigkeit eines ferroelektrischen Tunnelkontakts. Dabei wurden folgende Parameter angenommen: $\phi_0 = 0.5 \text{ eV}$, $d_0 = 2 \text{ nm}$, $m_3^* = 0.2 m$, $d_{33} = 50 \text{ pm/V}$, $\kappa_3 = -4.6 \text{ eV}$, $\mu_{33} = \frac{\partial \ln m_3^*}{\partial S_3} = 10$ [2].

vom Gitterparameter $a = a_0 + a_0 S_{33}$ und einer positiven Konstante $r_\alpha \ll a$ ab [1]. Somit verhält sich die effektive Masse nach

$$m^* = m_0^* + \frac{\partial m^*}{\partial S_{33}} \frac{d_{33} V}{d_0} \quad (3.3)$$

mit $\frac{\partial m^*}{\partial S_{33}} \propto \exp\left(\frac{a_0}{r_\alpha}\right) \cdot \frac{a_0}{r_\alpha} > 0$.

Die veränderten atomaren Abstände führen ebenfalls zu einer Veränderung der Bandstruktur. In einer Ein-Band-Näherung, die nur das Leitungsband betrachtet, führt dies zu einer Spannungsabhängigkeit der Leitungsbandkante

$$E_c = E_c^0 + \kappa_3 \frac{d_{33} V}{d_0}, \quad (3.4)$$

wobei E_c^0 das Minimum des Leitungsbandes bei $V = 0$ und κ_3 das Deformationspotential ist. Das Deformationspotential κ_3 ist für Ferroelektrika nicht bekannt, jedoch trägt es für das piezoelektrische Material GaN den Wert $\kappa_3 = -4.6 \text{ eV}$.

Aus Gl. (2.6) ist ersichtlich, dass bei Streckung des Materials in c -Richtung die Tunnelwahrscheinlichkeit aufgrund der erhöhten Schichtdicke und der größeren effektiven Masse sinkt, der Einfluss eines negativen Deformationspotentials $\kappa_3 < 0$ jedoch entgegengerichtet ist. Die Gesamtwirkung hängt also davon ab, inwieweit sich die unterschiedlichen Effekte gegenseitig kompensieren.

Unter Anwendung der WKB-Näherung und Entwicklung bis zur dritten Ordnung wurde von Kohlstedt, Pertsev *et al.* [2] die Strom-Spannungs-Charakteristik unter Einfluss des inversen piezoelektrischen Effekts berechnet (s. Abb. 3.1). Sie zeigt ein hysteretisches Verhalten mit sprunghaftem

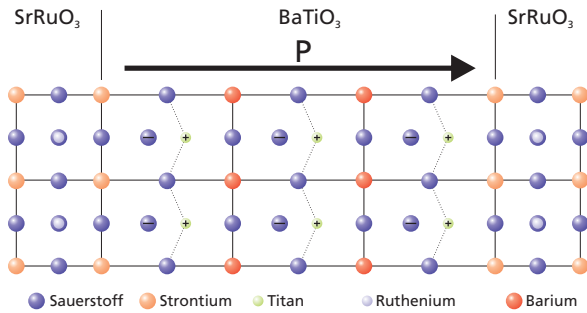


Abb. 3.2: Darstellung des Grenzflächeneffekts: An den Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen existiert eine nicht-verschwindende Flächenladung, die bei Polarisationsumkehr ihr Vorzeichen wechselt.

Abfall des Tunnelstroms bei Überschreiten des Koerzitivfeldes. Damit überwiegt der Effekt der Änderung von Barrierendicke und effektiver Masse gegenüber dem Deformationspotential. Bei $V = 0$ berühren sich die beiden Äste, so dass im hochohmigen Zustand die Polarisierung parallel, im niederohmigen Zustand anti-parallel zum angelegten Feld ist.

3.1.2 Grenzflächeneffekt

Bei perowskitischen Materialien ist das Umschalten der Polarisierung verknüpft mit einer Verschiebung von Ionen. Beim Barium-Titanat verschieben sich beispielsweise vier O^- -Ionen gegenüber einem Ti^{4+} -Ion, wie in Abb. 3.2 dargestellt ist. Dies führt zu einer asymmetrischen Potentialbarriere mit einer Änderung des Vorzeichens der Barrierensteigung bei Polarisationsumkehr. Ein solches Verhalten wurde von Rizzi und Lüth am piezoelektrischen GaN beobachtet [9]. Hier beträgt die Barrierenhöhe an der Pt-Ga-Grenzfläche $\Phi_{\text{Pt-Ga}} = 1.1 \text{ eV}$, während die Barrierenhöhe an der Pt-N-Grenzfläche nur $\Phi_{\text{Pt-N}} = 0.9 \text{ eV}$ beträgt. In einer einfachen Näherung kann dies durch eine trapezförmige Tunnelbarriere modelliert werden und der Tunnelstrom durch die Brinkman-Formel (Gl. (2.23)) beschrieben werden, wobei der Asymmetrie-Parameter $\Delta\phi$ bei Polarisationsumkehr sein Vorzeichen wechselt. Damit erwartet man aufgrund des Grenzflächeneffektes die gleiche Symmetrie der I-U-Charakteristik wie durch den piezoelektrischen Effekt (s. Abb. 3.1).

3.1.3 Depolarisationsfeld

Als weitere Ursache für resistives Schalten in ferroelektrischen Tunnelkontakten wird das *Depolarisationsfeld* (s. Abschn. 1.3.2) identifiziert. An der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche werden die Polarisationsflächenladungen $\sigma = |P|$ durch die Metallelektronen abgeschirmt. Aufgrund der endlichen Abschirmlänge bleibt jedoch, wie in Abb. 3.3 gezeigt, ein nicht-verschwindendes elektrisches Depolarisationsfeld bestehen, welches der Polarisierung entgegenwirkt und im Ferroelektrikum nahezu konstant ist [10]. Im Metall fällt über eine Länge, die der elektronischen Abschirmlänge entspricht, ein dem Depolarisationsfeld entgegengerichtetes Feld ab. In einem kurzgeschlossenen ferroelektrischen Tunnelkontakt kann der Potentialverlauf durch ein Zick-Zack-Profil, wie in Abb. 3.3 angedeutet, angenähert werden. Aufgrund dieses Depolarisationsfeldes, welches ebenfalls bei Polarisationsumkehr sein Vorzeichen wechselt, wird der Potentialverlauf und damit auch die Transmissionswahrscheinlichkeit verändert.

Bei gleichen Abschirmlängen auf beiden Seiten der Tunnelbarriere ändert ein Umschalten der Polarisierung jedoch weder die mittlere Barrierenhöhe, noch den Betrag der Barrierensteigung.

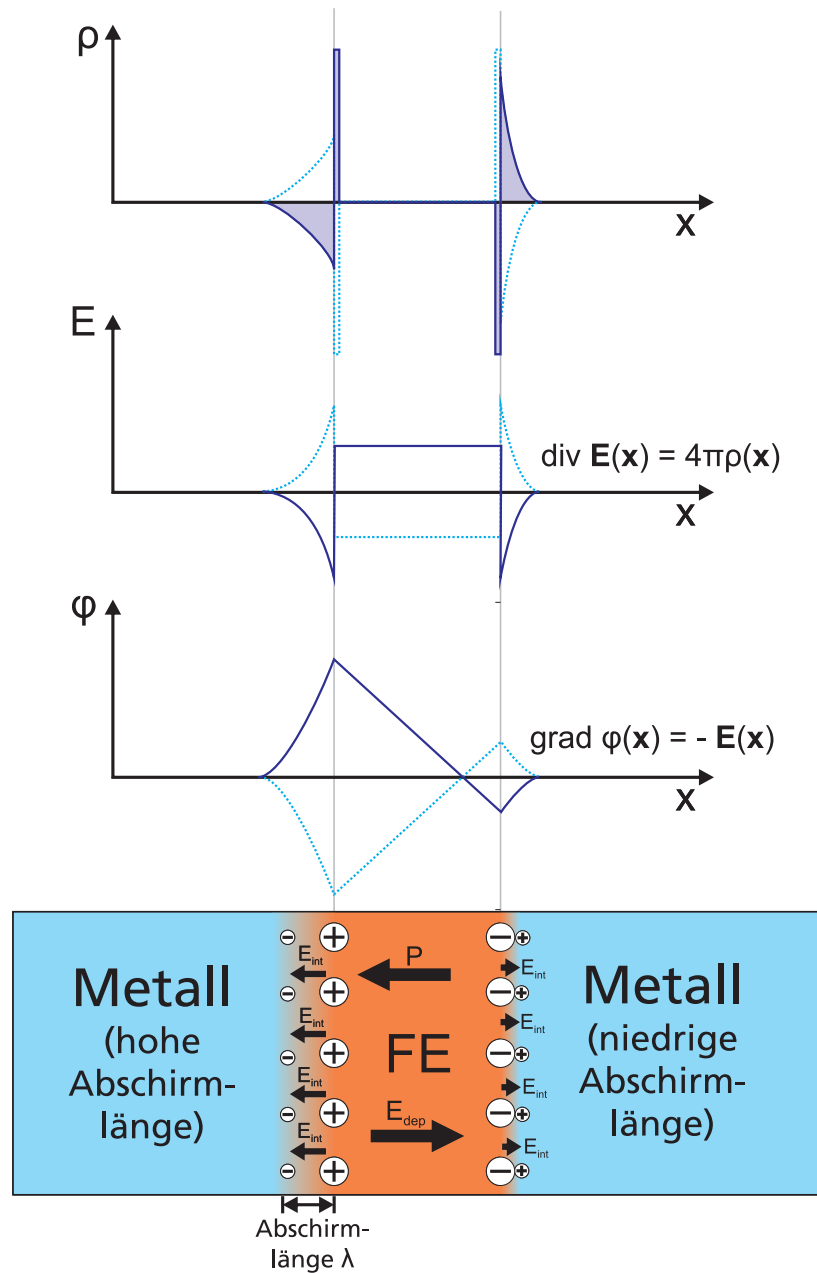


Abb. 3.3: Räumlicher Verlauf von Ladungsdichte $\rho(x)$, elektrischem Feld $E(x)$ und elektrostatischen Potential $\phi(x)$ in einem Metall-Ferroelektrikum-Metall-Kontakt mit unterschiedlichen elektronischen Abschirmlängen. Die gepunktete Linie zeigt den Potentialverlauf bei entgegengerichteter Polarisierung. Hierbei sinkt die mittlere Potentialhöhe.

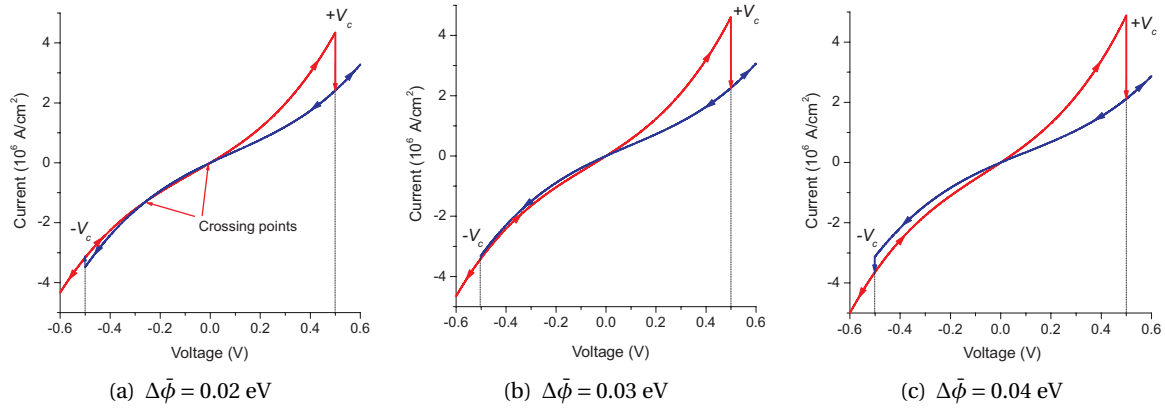


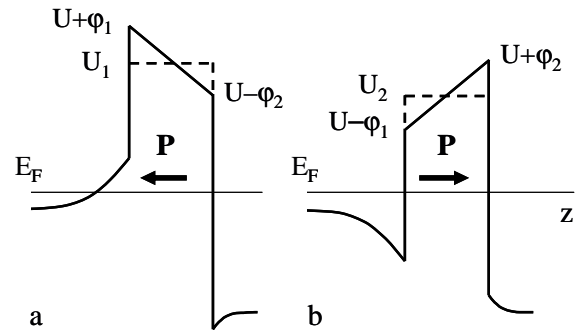
Abb. 3.4: Strom-Spannungs-Kurve ferroelektrischer Tunnelkontakte unter Einfluss des Depolarisationsfeldes mit verschiedenen Asymmetrie-Parametern $\Delta\bar{\phi}$. Aufgrund der unterschiedlichen Abschirmlängen ist die Symmetrie gegenüber Abb. 3.1 gebrochen. Simulationsparameter: $\phi_0 = 0.5 \text{ eV}$, $d_0 = 2 \text{ nm}$, $m_3^* = 0.2 m$, $d_{33} = 50 \text{ pm/V}$, $\kappa_3 = -4.6 \text{ eV}$, $\mu_{33} = \frac{\partial \ln m_3^*}{\partial S_3} = 10 [2]$.

Damit ergeben sich Strom-Spannungs-Kurven mit gleicher Symmetrie wie für den piezoelektrischen und Grenzflächeneffekt.

Ein anderes Bild ergibt sich für den Fall eines asymmetrischen Tunnelkontaktes, dessen Elektroden auf beiden Seiten der Barriere unterschiedliche Abschirmlängen besitzen. Hier wird durch die unterschiedliche Abschirmung der Polarisationsladungen auf beiden Seiten bei Polarisationsumkehr die mittlere Barrierenhöhe verändert. Damit ist die Symmetrie des Strom-Spannungs-Verhaltens gebrochen. In Ref. [2] wurde für verschiedene Barriereneigenschaften das Strom-Spannungs-Verhalten simuliert (s. Abb. 3.4). Bei niedriger Asymmetrie schneiden sich die beiden Äste zweimal. Ein Schnittpunkt liegt bei $V = 0$, der zweite Schnittpunkt wandert mit steigender Asymmetrie zu höheren negativen Spannungen. Für hohe Asymmetrie-Parameter wandert der zweite Schnittpunkt über die negative Koerzitivspannung hinaus und es bleibt nur noch der Schnittpunkt bei $V = 0$ bestehen. Bei einem solchen stark asymmetrischen Kontakt haben die Sprünge des elektrischen Widerstandes bei der Koerzitivspannung entgegengesetztes Vorzeichen: Bei positiver Koerzitivspannung springt der Kontakt vom niederohmigen in den hochohmigen Zustand, bleibt dort bei Senken der Spannung bis zur negativen Koerzitivspannung (im symmetrischen Fall fand bei $V = 0$ eine „Inversion“ der Zustände statt) und wechselt bei Überschreiten dieser wieder in den niederohmigen Zustand. Für typische FTJ-Parameter wird ein Leitfähigkeitsverhältnis von $G_L/G_H \approx 3$ bei $V = 0$ erwartet [2].

Dieses Verhältnis der Leitfähigkeiten in den beiden Ästen kann sich noch erhöhen, wenn die Leitungsbandkante eines der beiden verwendeten Elektrodenmaterialien nur knapp unterhalb der Fermikante liegt. In diesem Fall wird, wie in Abb. 3.5 dargestellt, durch das Feld der Abschirm Ladungen an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche die Bandkante über die Fermikante verbogen, wenn die Polarisation zur Elektrode hin gerichtet ist, so dass in diesem Fall die effektive Breite der Tunnelbarriere zunimmt. Im Falle entgegengerichteter Polarisation ist die Bandkante zu niedrigeren Energien verbogen, so dass die Barrierenbreite sich nicht ändert. Hierbei ergeben sich also für die beiden Polarisationszustände unterschiedliche Barrierenbreiten und damit auch unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten. Dieser Effekt wird als *Giant Electroresistance* (GER) in Ref. [6] beschrieben. Ein ähnlicher Effekt ergibt sich in magnetischen ferroelektrischen Tun-

Abb. 3.5: Potentialverlauf im Modell von Zhuravlev *et al.* [6]. Da die Leitungsbandkante auf der linken Seite nur knapp unterhalb der Fermikante liegt, ergeben sich durch die Bandverbiegung aufgrund der Ladungsabschirmung je nach Polarisationsrichtung unterschiedliche effektive Barrierenbreiten, die den Tunnelstrom stark verändern.



nelkontakten (MTFJ) bei Verwendung eines magnetischen Elektrodenmaterials. Hier wirkt auf Majoritäts- und Minoritätsspins ein unterschiedliches Potential, so dass sich, falls die Bandkante in der Nähe der Fermikante liegt, unterschiedliche effektive Barrierenbreiten für Majoritäts- und Minoritätsspins ergeben. Auf diese Art und Weise kann die Spinpolarisation des Tunnelstroms durch Umschalten der Polarisationsrichtung verändert werden [11].

3.2 Experimentelle Resultate

J. Rodríguez Contreras beobachtete im Rahmen seiner Dissertation [1] an 6 nm dicken BaTiO₃-Schichten und 8 nm dicken PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃-Schichten resistives Schalten zwischen einem hoch- und einem niederohmigen Zustand (s. Abb. 3.6). Der hohe gemessene Strom und das Auftreten des Effekts bei Temperaturen von 260 K deuten jedoch darauf hin, dass es sich in diesem Fall nicht um direktes Tunneln handelt, sondern vielmehr um inelastisches Tunneln über mehrere in der Tunnelbarriere lokalisierte Zustände.

Yukio Watanabe untersuchte Tunnelströme in Pb(Ti,Zr)O₃/SrTiO₃-Heterostrukturen [12]. Hierbei wurde jedoch das Tunneln durch einen p-n-Kontakt, der sich an der Pb(Ti,Zr)O₃/SrTiO₃-Grenzfläche bildet, und nicht der Tunnelstrom durch den gesamten Isolator betrachtet.

Von Delgado, Cortes *et al.* wurden SrRuO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/Pt-Kondensatoren mittels Hochdruck-Sputtern hergestellt und das Strom-Spannungs-Verhalten untersucht [13]. Aus dem erfolgreichen Brinkman-Fit an die I-U-Kennlinie, die kein hysteretisches Verhalten aufweist, folgern die Autoren, dass der Stromtransport durch inelastisches Tunneln dominiert wird. Die Dicke der Tunnelbarriere wird aus dem Brinkman-Fit auf 2 nm bestimmt, die tatsächliche Dicke der PZT-Schicht ist jedoch nicht bekannt.

Literatur

- [1] J. RODRÍGUEZ CONTRERAS, *Ferroelectric Tunnel Junctions*, Dissertation, Universität zu Köln (2003).
- [2] H. KOHLSTEDT, N. A. PERTSEV, J. RODRÍGUEZ CONTRERAS & R. WASER, *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*, Phys. Rev. B **72**, 125341 (2005).
- [3] L. ESAKI, R. B. LAIBOWITZ & P. J. STILES, *Polar Switch*, IBM Tech. Disc. Bull. **13**, 2161 (1971).
- [4] R. WOLF, P. W. M. BLOM & M. P. C. KRIJN, *Tunnel Diode with Several Permanent Switching States*, U. S. Patent Nr. 5,541,422 (1996).

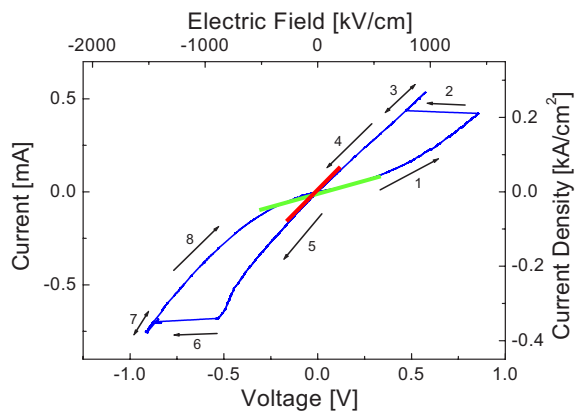


Abb. 3.6: Strom-Spannungs-Kennlinie eines 6-nm dicken $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ -Films [7].

- [5] H. KOHLSTEDT, N. A. PERTSEV & R. WASER, *Size effects on polarization in epitaxial ferroelectric films and the concept of ferroelectric tunnel junctions including first results*, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 688 (2002).
- [6] M. Y. ZHURAVLEV, R. F. SABIRIANOV, S. S. JASWAL & E. Y. TSYMBAL, *Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246802 (2005).
- [7] J. RODRÍGUEZ CONTRERAS, H. KOHLSTEDT, U. POPPE, R. WASER, C. BUCHAL & N. A. PERTSEV, *Resistive switching in metal-ferroelectric-metal junctions*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4595 (2003).
- [8] N. W. ASHCROFT & N. D. MERMIN, *Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 2005).
- [9] A. RIZZI & H. LÜTH, *III-V semiconductor interface properties as a knowledge basis for modern heterostructure devices*, *Appl. Phys. A* **75**, 69 (2002).
- [10] J. JUNQUERA & P. GHOSEZ, *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films*, *Nature* **422**, 506 (2003).
- [11] M. Y. ZHURAVLEV, R. F. SABIRIANOV, S. S. JASWAL & E. Y. TSYMBAL, *Ferroelectric switch for spin injection*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222114 (2005).
- [12] Y. WATANABE, *Tunneling current through a possible all-perovskite oxide p-n junction*, *Phys. Rev. B* **57**, R5563 (1998).
- [13] E. DELGADO, A. CORTES, W. LOPERA, J. OSORIO & P. PRIETO, *Tunneling and ferroelectric properties of SRO/PZT/Pt capacitor structures*, *phys. stat. sol. b* **242**, 1902 (2005).

4 Herstellung der Proben

4.1 Hochdrucksputtern

Neben einer Vielzahl von Depositionsverfahren wie Laserablation (PLD), Molekularstrahlepitaxie (MBE), Elektronenstrahlverdampfen oder metallorganisch chemische Dampfphasenabscheidung (MOCVD) hat sich die Kathodenzerstäubung (Sputtern) zur Herstellung von dünnen Oxidschichten etabliert. Eine übersichtliche Darstellung der verschiedenen Verfahren findet sich in [1, 2] oder [3]. Zur Herstellung der Dünnschichten wurde bei dieser Diplomarbeit das Hochdrucksputtern eingesetzt.

Die Kathodenzerstäubung wurde schon vor 150 Jahren von Sir William Robert Grove [4] entdeckt. Mittlerweile haben sich mit dem DC-, RF-Sputtern und Magnetron-Sputtern verschiedene Verfahren zur Herstellung dünner Schichten entwickelt.

Die einfachste Art der Sputter-Deposition ist das Gleichstrom-, bzw. DC-Sputtern. Der Aufbau ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt: Zwischen Heizer (Anode) und Target (Kathode) wird eine Hochspannung von einigen hundert Volt angelegt, so dass die positiv geladenen Gasatome (Druck in der Sputteranlage ca. 10^{-2} mbar beim herkömmlichen Sputtern, 1-3 mbar beim Hochdrucksputtern) auf das Target beschleunigt werden und dort Atome herausschlagen, von denen ein Teil auf dem Substrat kondensiert. Dabei bildet sich an der Kathode ein Plasma. Im Feld beschleunigte Elektronen erzeugen durch Stoßionisation immer neue Prozessgasionen, so dass das Plasma aufrechterhalten wird.

Zur Herstellung von oxidischen Strukturen wird meist als Prozessgas Sauerstoff verwendet, um zu vermeiden, dass die hergestellten Dünnschichten Sauerstoff-defizient sind. Sauerstoff hat jedoch die Tendenz, nicht nur positiv zu ionisieren, sondern bildet negative Ionen (O_2^- , O^-). Diese werden auch zur Anode beschleunigt und können Atome aus dem aufgewachsenen Film herausputtern. Dieser *Rücksputter*-Effekt kann durch das sogenannte *Hochdrucksputtern*, welches von

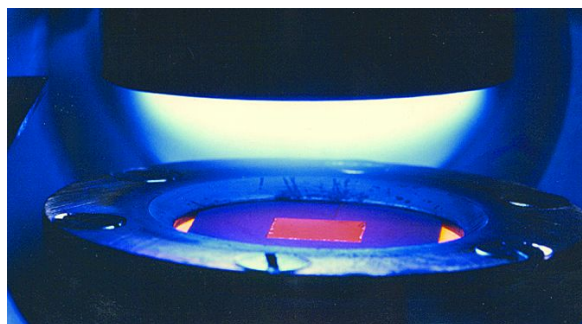


Abb. 4.1: Bild einer Hochdruck-Sputter-Anlage mit Plasma

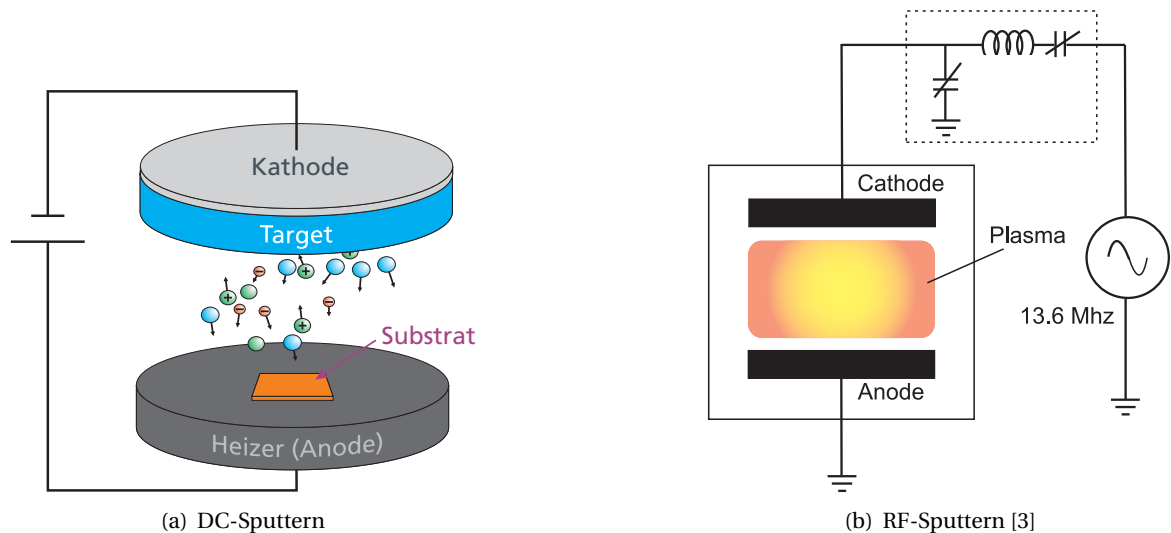


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Sputter-Techniken

U. Poppe [5] zum Wachstum von oxidischen Supraleitern entwickelt wurde, vermieden werden. Dabei wird der Druck des Sputtergases auf 1-3 mbar erhöht, so dass die freie Weglänge nur noch einige Mikrometer beträgt. Somit werden die negativ geladenen Sauerstoffatome auf dem Weg zum Substrat mehrfach gestreut und besitzen durch diese Thermalisierung nicht mehr genug Energie, um Atome aus dem Substrat herauszuschlagen.

Das DC-Sputtern eignet sich nur für elektrisch leitende Targets. Für Isolatoren, wie z.B. auch die ferroelektrischen Materialien, wird RF-Sputtern verwendet: Ein Hochfrequenzfeld (RF) mit einer typischen Frequenz von 13.5 MHz wird kapazitiv an das Target gekoppelt. Die Sputterkammer und das Substrat liegen auf Massepotential. Aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit werden die Elektronen während der positiven Phase des Wechselfeldes zu den Elektroden (Target und Sputterkammer) gezogen, während sich die Ionen aufgrund ihrer niedrigeren Geschwindigkeit bevorzugt zwischen den Elektroden aufhalten, so dass es im Bereich der Elektroden zur Ausbildung eines negativen Potentials kommt. Eine symmetrische Anordnung von Kathode und Anode würde dazu führen, dass Sputter- und Rücksputter-Rate gleich groß wären. Dies wird dadurch vermieden, dass die Targetfläche viel kleiner als die Oberfläche der Sputterkammer ist. Um die Ionisationsrate vor dem Target und damit auch die Depositionsrate deutlich zu erhöhen, kann ein Magnetron verwendet werden.

4.2 Verwendete Materialien

4.2.1 Barium-Titanat BaTiO_3 (Ferroelektrikum)

Als Ferroelektrikum wurde bei dieser Arbeit Barium-Titanat BaTiO_3 verwendet. Das ferroelektrische Verhalten von Barium-Titanat wurde bereits 1945 von verschiedenen Gruppen entdeckt [7] und seitdem vielfach untersucht.

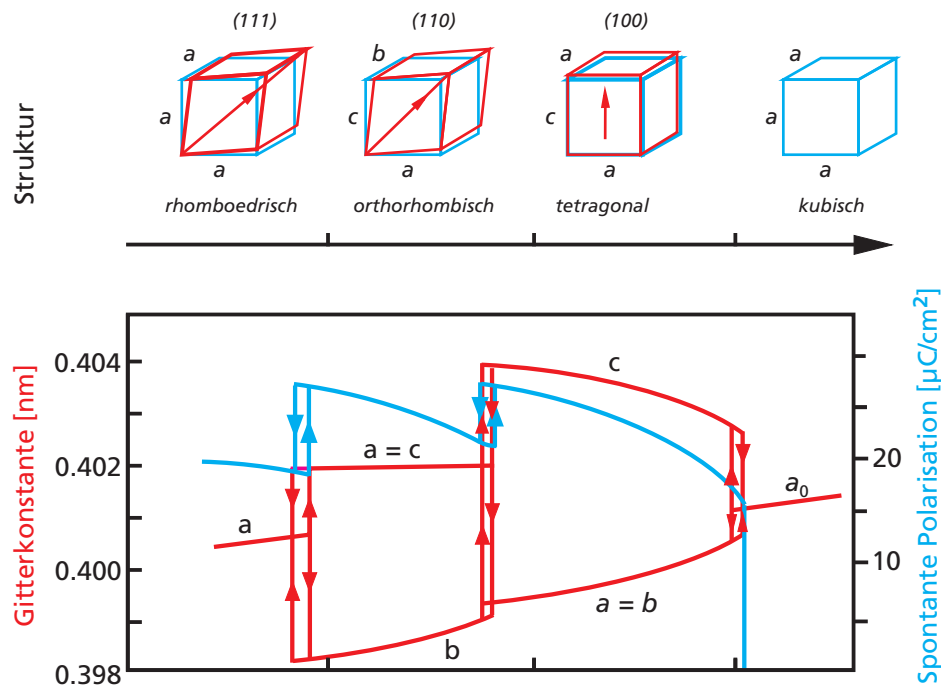


Abb. 4.3: Phasenübergänge im Barium-Titanat [6]

Barium-Titanat liegt in der Perowskit-Struktur (Abb. 1.2 auf S. 2) vor und ist unterhalb von 130°C ferroelektrisch. Bei dieser Temperatur findet ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung von einer kubischen paraelektrischen Phase in eine tetragonale ferroelektrische Phase statt. Bei niedrigeren Temperaturen folgen weitere Phasenübergänge (dargestellt in Abb. 4.3), bei denen sich die polare Achse über die $[101]$ -Richtung (orthorhombische Phase, Phasenübergang bei 5°C) in die $[111]$ -Richtung (rhomboedrische Phase, -90°C) bewegt. Bei 1460°C findet ein weiterer Phasenübergang in die hexagonale Hochtemperatur-Phase von Barium-Titanat statt [8]. Da das Ti^{4+} -Ion seinen Zwischengitter-Platz nicht vollständig ausfüllt, finden die Phasenübergänge statt, um den für das Titan-Atom zur Verfügung stehenden Raum zu reduzieren [6]. Der Phasenübergang besitzt sowohl Eigenschaften eines Verschiebungs-Überganges wie auch Ordnungs-Unordnungs-Charakter [9].

Bei Raumtemperatur liegen die Gitterparameter von Barium-Titanat-Einkristallen bei $a = 3.992 \text{ \AA}$ und $c = 4.0361 \text{ \AA}$ [8]. Die spontane Polarisation in der tetragonalen Phase beträgt $P_S = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, der piezoelektrische Koeffizient beträgt $d_{33} = 85.6 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ [10], das Koerzitivfeld von Einkristallen beträgt bei Raumtemperatur etwa $E_c = 1 \text{ kV/cm}$ [11].

Ab-initio-Berechnungen ergaben, dass die effektive Masse der Elektronen parallel zur tetragonalen Verzerrung bei $m_{\parallel}^* = 3 - 4 m_e$ und in der Ebene senkrecht dazu bei $m_{\perp}^* = 1.1 - 1.3 m_e$ liegt [12]. Die Bandlücke von BaTiO_3 ist ungefähr 3.2 eV , bei Verwendung von SrRuO_3 -Elektroden beträgt die Schottky-Barrierenhöhe $\phi = 1.76 \text{ eV}$ [13].

Durch die Gitteranpassung an das Substrat und die Elektroden werden die Phasenübergänge in dünnen Filmen weitgehend unterdrückt und die spontane Polarisation erhöht. Theoretische Berechnungen zu diesem Thema wurden von Pertsev *et al.* durchgeführt [14, 15, 16], experimentell wurde dies von Choi *et al.* bestätigt [17]. Durch die Wahl eines geeigneten Substrates wird für

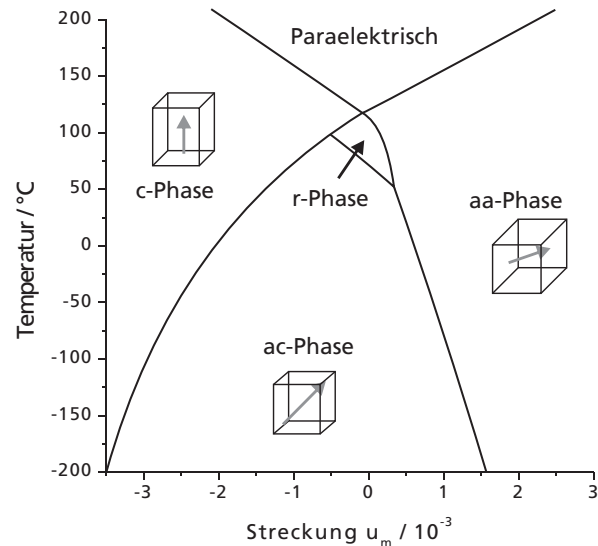


Abb. 4.4: Phasendiagramm für [001]-orientierte BaTiO₃-Schichten als Funktion der Gitterverzerrung. Die Notation der Phasen weist auf die Richtung der polaren Achse hin. Die *r*-Phase hat Komponenten in alle drei Richtungen [14].

vollständig verzerrte Barium-Titanat-Schichten die Übergangs-Temperatur von der tetragonalen in die kubische Phase angehoben und die Übergangstemperatur in die orthorhombische Phase abgesenkt, wie in Abb. 4.4 dargestellt ist.

Jüngere theoretische Berechnungen sehen die untere Grenze für die Dicke der ferroelektrischen Schicht bei sechs Einheitszellen (ungefähr 2.4 Å) für SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃-Heterostrukturen. Nach Ab-Initio-Simulationen von Junquera *et al.* verliert Barium-Titanat unterhalb dieser Dicke seine Ferroelektrizität [18]. Kim *et al.* wiesen Ferroelektrizität in SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃-Kondensatoren mit Schichtdicken bis 5 nm nach [19].

4.2.2 Strontium-Titanat SrTiO₃ (Substrat)

Wie im letzten Abschnitt bereits angedeutet, können durch die Wahl eines geeigneten Substrats aufgrund von mechanischer Verzerrung die ferroelektrischen Eigenschaften und Phasenübergangstemperaturen stark verändert werden. Für diese Arbeit wurde [001]-orientiertes Strontium-Titanat als Substrat verwendet. Strontium-Titanat liegt bei Raumtemperatur in einer kubischen Phase mit einer Gitterkonstante von $a = 3.905 \text{ Å}$ [20] vor. Durch die etwas kleinere Gitterkonstante erwartet man bei dünnen Barium-Titanat-Schichten eine Stauchung von 2.2 % und damit eine deutliche Stabilisierung der ferroelektrischen Phase. Durch Verzerrung von dünnen Strontium-Titanat-Filmen werden diese selbst auch ferroelektrisch, wie Haeni *et al.* [21] berichten.

4.2.3 Strontium-Ruthenat SrRuO₃ (Elektrode)

Bei dieser Arbeit wurde mit zwei verschiedenen Elektroden-Materialien gearbeitet. Zum einen wurde das häufig als epitaktische Elektrode für ferroelektrische Bauelemente benutzte Strontium-Ruthenat SrRuO₃ verwendet. Seine Kristallstruktur ist orthorhombisch mit Gitterparametern von $a = 5.53 \text{ Å}$, $b = 5.57 \text{ Å}$ und $c = 7.85 \text{ Å}$ [22]. Die pseudokubische Gitterkonstante liegt bei 3.93 Å [23] und damit zwischen denen von BaTiO₃ und SrTiO₃. Damit bietet es sich als Elektroden-Material

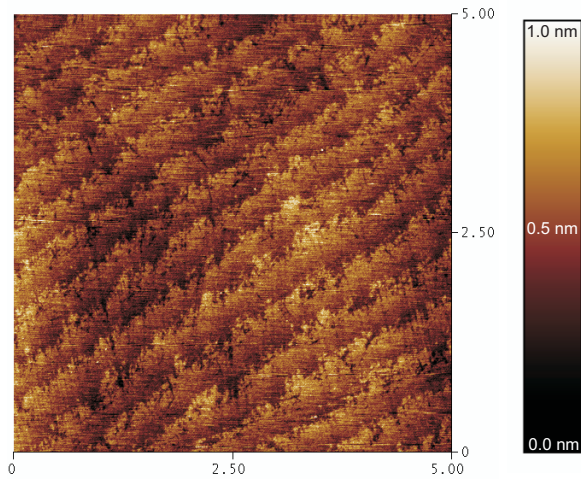


Abb. 4.5: Rasterkraftmikroskop-Aufnahme eines der verwendeten SrTiO_3 -Substrate. Es sind deutlich atomare Stufen zu sehen.

für epitaktische ferroelektrische Kondensatoren an und wurde als solches auch häufig genutzt, beispielsweise in Verbindung mit $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [24] oder BaTiO_3 [19].

Die Leitfähigkeit von SrRuO_3 wird durch sein teilweise gefülltes Ru-4d-Band bestimmt [25]. Strontium-Ruthenat ist unterhalb von 160 K schwach ferromagnetisch mit einem magnetischen Moment von $1.17 \mu_B$ [26].

Neuere Untersuchungen zur thermischen Stabilität von SrRuO_3 -Filmen zeigen, dass schon bei Temperaturen von 300°C im Vakuum und ab 700°C in Sauerstoff die Oberflächenstabilität stark abnimmt und sich Ruthenium verflüchtigen kann [27, 28]. Hier ist bei der Deposition von BaTiO_3 bei höheren Temperaturen mit einer hohen Defektdichte an der $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Grenzfläche zu rechnen.

4.2.4 Lanthan-Nickel-Oxid LaNiO_3 (Elektrode)

Als alternatives Elektrodenmaterial wurde Lanthan-Nickel-Oxid LaNiO_3 gewählt, welches auch als Elektrodenmaterial für Brennstoffzellen verwendet wird [29]. LaNiO_3 ist ein paramagnetisches metallisches Perowskit mit einer rhomboedrischen Einheitszelle mit Gitterparameter $a = 5.46 \text{ \AA}$ und rhomboedrischen Winkel $\beta = 60.8^\circ$ [30]. Dies entspricht einer pseudokubischen Gitterkonstante von $a = 3.84 \text{ \AA}$.

Der spezifische Widerstand beträgt bei Raumtemperatur $\rho = 9.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ [31], bei Sauerstoffdefizientem Material LaNiO_{3-x} findet bei $x = 0.25$ ein Metall-Isolator-Übergang statt [32]. Obwohl das Stoner-Kriterium für das Auftreten von Ferromagnetismus [33] nicht erfüllt ist, zeigt die paramagnetische Suszeptibilität eine starke Verstärkung durch ferromagnetische Korrelation der 3d-Elektronen [34].

Jüngere Arbeiten berichten von erfolgreicher Deposition dünner epitaktischer LaNiO_3 -Schichten auf SrTiO_3 mittels PLD [35], MBE [36] und Magnetron-Sputtern [37].

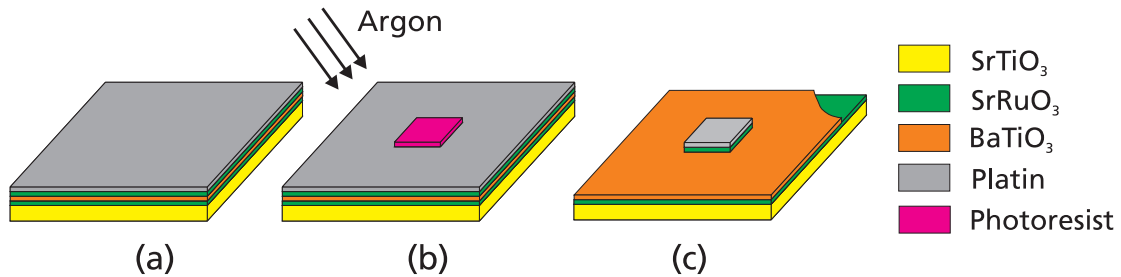


Abb. 4.6: Herstellung von Kondensatoren

4.3 Strukturierung der Kontakte

Mittels optischer UV-Lithographie [38] und Argon-Ionenstrahl-Ätzen [39] wurden nach Aufspalten einer zusätzlichen 50 nm dicken Platin-Schicht elektrische Kontakte auf den Proben strukturiert. Dabei wird ein lichtempfindlicher Lack (*Photoresist*) auf die Proben aufgeschleudert, der bei Belichtung durch eine UV-Lichtquelle seine Struktur verändert, so dass je nach Prozess entweder der belichtete Photoresist (*positiver Prozess*) oder der unbelichtete Photoresist (*negativer Prozess*) durch einen Entwickler-Prozess entfernt werden kann. Die Bereiche, die nicht belichtet werden sollen, werden dabei durch eine Chrom-Maske abgedeckt. Auf diese Art und Weise können Strukturen mit einer minimalen Größe *MFS* (*minimum feature size*) von $MFS = \sqrt{d \cdot \lambda}$ hergestellt werden, wobei d die Dicke des Photoresists und λ die verwendete Wellenlänge ist. Anschließend werden durch Argon-Ionenstrahl-Ätzen die obersten Schichten der Proben abgetragen, wobei die durch Photoresist geschützten Bereiche nicht geätzt werden.

Es wurden zwei verschiedene Arten von elektrischen Kontakten hergestellt, zum einen Kondensatoren mit verschiedenen Flächen, zum anderen wurden Tunnelkontakte in Vier-Punkt-Geometrie strukturiert.

4.3.1 Kondensator-Maske

Die Kondensator-Maske kommt mit nur einem Lithographie- und Ätz-Schritt (dargestellt in Abb. 4.6) aus. Bei der Belichtung werden quadratische Flächen mit Seitenlängen zwischen einem und $100\,\mu\text{m}$ abgedeckt und anschließend der Photoresist entwickelt. Beim Ätzen wird die gesamte Fläche mit Ausnahme dieser unbelichteten Flächen bis in das Ferroelektrikum hinein geätzt, d.h. die Top-Elektrode wird abgetragen. Am Rand der Probe wird mittels einem Diamantschreiber und Leitsilber ein Kontakt zur komplett erhaltenen Bottom-Elektrode hergestellt. Die einzelnen Kondensatoren können nun mit Nadeln kontaktiert werden.

4.3.2 Tunnelkontakt-Maske

Für sehr dünne Filme ($d < 10\,\text{nm}$) wurden Tunnelkontakte strukturiert. Die Vier-Punkt-Geometrie (dargestellt in Abb. 4.7) ermöglicht Vier-Punkt-Messungen zur Eliminierung des Leitungswiderstandes. Ein weiterer Vorteil der Tunnelkontakte ist, dass die Kontakte nicht direkt über dem

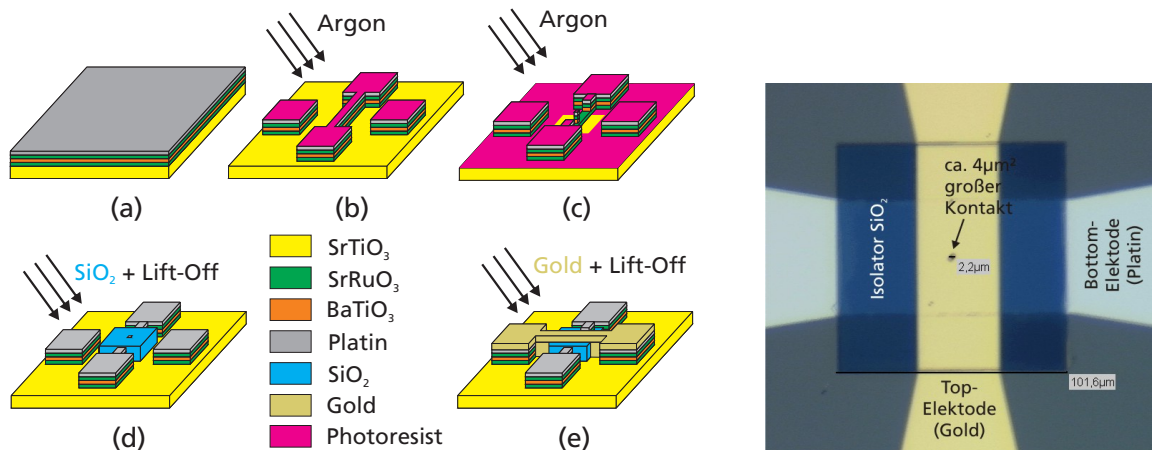


Abb. 4.7: Herstellung von Tunnelkontakten in Vier-Punkt-Geometrie

zu messenden Ferroelektrikum liegen, so dass dieser Bereich nicht durch die Kontaktierung zerstört wird. Wie in Abb. 4.7 dargestellt, besteht die Strukturierung in diesem Fall aus mehreren Lithographie- und Ätzschritten. Zunächst werden durch Sputtern die kompletten Schichten deponiert (Schritt (a)), anschließend werden diese bis auf das Substrat geätzt, wobei die Bereiche dargestellt in (b) stehenbleiben. In Schritt (c) wird der zu messenden Tunnel-Kontakt mit Flächen zwischen 4 und 225 μm^2 strukturiert und bis auf die Bottom-Elektrode geätzt und in Schritt (d) durch die Sputter-Deposition von Silizium-Dioxid SiO₂ elektrisch isoliert. Dies geschieht im sogenannten Lift-Off-Verfahren, d.h. die gesamte Probe mit Ausnahme des Bereichs, auf den SiO₂ deponiert werden soll, ist mit Photo-Resist bedeckt. Nach dem Sputtern von SiO₂ wird durch Behandlung mit Azeton das aufgesputterte Material überall dort entfernt, wo Photo-Resist vorhanden war (sog. *Lift-Off-Prozess*). Im letzten Schritt wird durch einen weiteren Lift-Off-Prozess durch Gold-Deposition der Kontakt zur Top-Elektrode hergestellt.

Literatur

- [1] U. POPPE, *Herstellung von Oxidschichten mit physikalischen Methoden: Sputtern, reaktives Aufdampfen, Laserablation*, in: 26. IFF Ferienkurs – Elektrokeramische Materialien (FZ Jülich, 1995).
- [2] M. KLEE, *Schichtherstellung mit chemischen Methoden: SOL-GEL, MOD*, in: 26. IFF Ferienkurs – Elektrokeramische Materialien (FZ Jülich, 1995).
- [3] P. EHRHART, *Film Deposition Methods*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).
- [4] W. R. GROVE, *On the electro-chemical polarity of gases*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **142**, 87 (1852).
- [5] U. POPPE, J. SCHUBERT, R. R. ARONS, W. EVERS, C. H. FREIBURG, W. REICHERT, K. SCHMIDT, W. SYBERTZ & K. URBAN, *Direct Production of Crystalline Superconducting Thin Films of YBa₂Cu₃O₇ by High-Pressure Oxygen Sputtering*, Sol. State Comm. **66**, 661 (1988).
- [6] D. RICHTER & S. TROLIER-MCKINSTRY, *Ferroelectrics*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).

- [7] F. JONA & G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals*, International Series of Monographs on Solid State Physics (Pergamon Press, Oxford, 1962).
- [8] H. DITTRICH, N. KARL, S. KÜCK & H. W. SCHOCK, *Semiconductors – Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, Bd. III/41E von *Landolt-Börnstein* (Springer, Berlin, 2000).
- [9] W. ZHONG, D. VANDERBILD & K. M. RABE, *Phase Transitions in BaTiO₃ from First Principles*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1861 (1994).
- [10] B. JAFFE, W. R. COOK & H. JAFFE, *Piezoelectric Ceramics*, Non-Metallic Solids (Academic Press, London, 1971).
- [11] H. H. WIEDER, *Ferroelectric Hysteresis in Barium Titanate Single Crystals*, J. Appl. Phys. **26**, 1479 (1955).
- [12] D. BAGAYOKO, G. L. ZHAO, J. D. FAN & J. T. WANG, *Ab initio calculations of the electronic structure and optical properties of ferroelectric tetragonal BaTiO₃*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5645 (1998).
- [13] J. JUNQUERA, M. ZIMMER, P. ORDEJÓN & P. GHOSSEZ, *First-principles calculation of the band offset at BaO/BaTiO₃ and SrO/SrTiO₃ interfaces*, Phys. Rev. B **67**, 155327 (2003).
- [14] N. A. PERTSEV, A. G. ZEMBILGOTOV & A. K. TAGANTSEV, *Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
- [15] N. A. PERTSEV & V. G. KOUKHAR, *Polarization Instability in Polydomain Ferroelectric Epitaxial Thin Films and the Formation of Heterophase Structures*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3722 (2000).
- [16] A. G. ZEMBILGOTOV, N. A. PERTSEV, H. KOHLSTEDT & R. WASER, *Ultrathin epitaxial ferroelectric films grown on compressive substrates: Competition between the surface and strain effects*, J. Appl. Phys. **91**, 2247 (2002).
- [17] K. J. CHOI, M. BIEGALSKI, Y. L. LI, A. SHARAN, J. SCHUBERT, R. UECKER, P. REICHE, Y. B. CHEN, X. Q. PAN, V. GOPALAN, L.-Q. CHEN, D. G. SCHLOM & C. B. EOM, *Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films*, Science **306**, 1005 (2004).
- [18] J. JUNQUERA & P. GHOSSEZ, *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films*, Nature **422**, 506 (2003).
- [19] Y. S. KIM, D. H. KIM, J. D. KIM, Y. J. CHANG, T. W. NOH, J. H. KONG, K. CHAR, Y. D. PARK, S. D. BU, J.-G. YOON & J.-S. CHUNG, *Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO₃ films*, Appl. Phys. Lett. **86**, 102907 (2005).
- [20] K.-H. HELLWEGE & A. HELLWEGE, Hg., *Ferroelectrics and Related Substances – Perovskite-type Oxides and LiNbO₃ Family*, Bd. III/36A1 von *Landolt-Börnstein* (Springer, Berlin, 2001).
- [21] J. H. HAENI, P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y. L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M. E. HAWLEY, B. CRAIGO, A. K. TAGANTSEV, X. Q. PAN, S. K. STREIFFER, L. Q. CHEN, S. W. KIRCHOEFER, J. LEVY & D. G. SCHLOM, *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃*, Nature **430**, 758 (2004).
- [22] W. PIES & A. WEISS, *Crystal Structure Data of Inorganic Compounds – Key Elements: d4...d8-Elements*, Bd. III/7F von *Landolt-Börnstein* (Springer, Berlin, 1977).
- [23] C. B. EOM, R. J. CAVA, R. M. FLEMING, J. M. PHILLIPS, R. B. VAN DOVER, J. H. MARSHALL, J. W. P. HSU, J. J. KRAJEWSKI & J. W. F. PECK, *Single-Crystal Epitaxial Thin Films of the Isotropic Metallic Oxides Sr_{1-x}Ca_xRuO₃*, Science **258**, 1766 (1992).
- [24] C. B. EOM, R. B. V. DOVER, J. M. PHILLIPS, D. J. WERDER, J. H. MARSHALL, C. H. CHEN, R. J. CAVA, R. M. FLEMING & D. K. FORK, *Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO₃) isotropic metallic oxide electrodes*, Appl. Phys. Lett. **63**, 2570 (1993).

- [25] A. J. HARTMANN, M. NEILSON, R. N. LAMB, K. WATANABE & J. F. SCOTT, *Ruthenium oxide strontium ruthenate electrodes for ferroelectric thin-films capacitors*, Appl. Phys. A **70**, 239 (2000).
- [26] D. J. SINGH, *Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO₃*, J. Appl. Phys. **79**, 4818 (1996).
- [27] H. N. LEE, H. M. CHRISTEN, M. F. CHISHOLM, C. M. ROULEAU & D. H. LOWNDES, *Thermal stability of epitaxial SrRuO₃ films as function of oxygen pressure*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4107 (2004).
- [28] J. SHIN, S. V. KALININ, H. N. LEE, H. M. CHRISTEN, R. G. MOORE, E. W. PLUMMER & A. P. BADDORF, *Surface stability of epitaxial SrRuO₃ films*, Surf. Sc. **581**, 118 (2005).
- [29] R. N. SINGH, L. BAHADUR, J. P. PANDEY, S. P. SINGH, P. CHARTIER & G. POILLERAT, *Preparation and characterization of thin films of LaNiO₃ for anode application in alkaline water electrolysis*, J. Appl. Electroch. **24**, 149 (1994).
- [30] K. P. RAJEEV, G. V. SHIVASHANKAR & A. K. RAYCHAUDHURI, *Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide (LaNiO₃)*, Sol. State Comm. **79**, 591 (1991).
- [31] H. OBAYASHI & T. KUDO, *Some Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type La_{1-x}M_xNiO₃*, Jap. J. Appl. Phys. **14**, 330 (1975).
- [32] R. D. SÁNCHEZ, M. T. CAUSA, A. CANEIRO, A. BUTERA, M. VALLET-REGÍ, M. J. SAYAGUÉS, J. GONZÁLEZ-CALBET, F. GARCÍA-SANZ & J. RIVAS, *Metal-insulator transition in oxygen-deficient LaNiO_{3-x} perovskites*, Phys. Rev. B **54**, 16574 (1996).
- [33] H. IBACH & H. LÜTH, *Festkörperphysik*, 4. Aufl. (Springer, Berlin, 1995).
- [34] K. SREEDHAR, J. M. HONIG, M. DARWIN, M. MCSELFRESH, P. M. SHAND, J. XU, B. C. CROOKER & J. SPALLEK, *Electronic properties of the metallic perovskite LaNiO₃: Correlated behavior of 3d electrons*, Phys. Rev. B **46**, 6382 (1992).
- [35] K. M. SATYALAKSHMI, R. M. MALLYA, K. V. RAMANATHAN, X. D. WU, B. BRAINARD, D. C. GAUTIER, N. Y. VASANTHACHARYA & M. S. HEGDE, *Epitaxial metallic LaNiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **62**, 1233 (1993).
- [36] A. Y. DOBIN, K. R. NIKOLAEV, I. N. KRIVOTOROV, R. M. WENTZCOVITCH, E. D. DAHLBERG & A. M. GOLDMAN, *Electronic and crystal structure of fully strained LaNiO₃ films*, Phys. Rev. B **68**, 113408 (2003).
- [37] C. M. CHU & P. LIN, *Electrical properties and crystal structure of (Ba,Sr)TiO₃ films prepared at low temperatures on a LaNiO₃ electrode by radio-frequency magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett. **70**, 249 (1997).
- [38] S. OKAZAKI & J. MOERS, *Lithography*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).
- [39] S. SCHNEIDER & S. MCCLATCHIE, *Material Removing Techniques – Etching and Chemical Mechanical Polishing*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).

5 Messmethoden

Zur Charakterisierung der Proben wurden zahlreiche Verfahren eingesetzt. So wurde die Oberfläche der Proben mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die kristalline Struktur mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Nach der lithographischen Strukturierung der Proben wurden elektrische Messungen durchgeführt, um die ferroelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Diese Messmethoden werden in diesem Kapitel vorgestellt.

5.1 Röntgen-Beugung

Anhand der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallebenen der Probe gewinnt man Informationen über die Kristallstruktur, die Schichtdicke und die Oberflächenrauigkeit [1, 2].

Die Messungen wurden durchgeführt an einem Vier-Kreis-Röntgendiffraktometer vom Typ *Philips X'pert MRD*. Als Röntgenquelle diente eine Kupfer-Röntgen-Röhre mit einer charakteristischen Wellenlänge von $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$). In der Vier-Kreis-Geometrie (Abb. 5.1) können Probe (Winkel Θ oder ω) und Detektor (Winkel 2Θ) unabhängig voneinander um die Achse senkrecht zur Strahlebene gedreht werden zur Röntgenbeugung an Kristallebenen parallel zur Probenoberfläche (*out-of-plane*-Messungen). Zusätzlich kann die Probe noch um zwei weitere Winkel Φ und Ψ zur Beugung an nicht parallelen Ebenen gedreht werden (*in-plane*-Messung).

Die Röntgenstrahlen werden von den Elektronen im Kristall elastisch gestreut. In der Braggschen Deutung [3] verhalten sich die Wellen so, als würden sie an den Kristallebenen reflektiert. Zu einem scharfen Peak kommt es, wenn sich die an parallelen Kristallebenen reflektierten Röntgenstrahlen bei einem Brechungswinkel 2Θ konstruktiv überlagern. Dies ist der Fall, wenn der

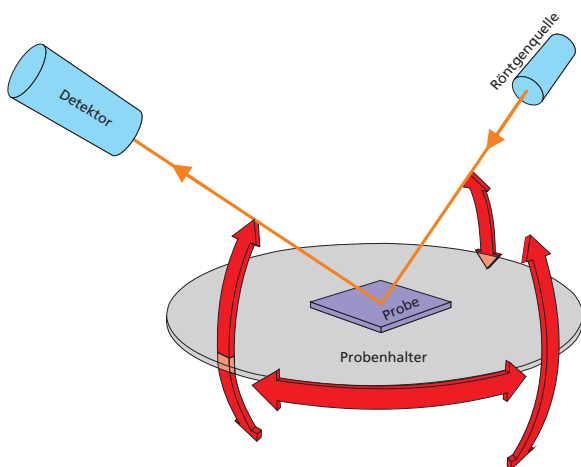
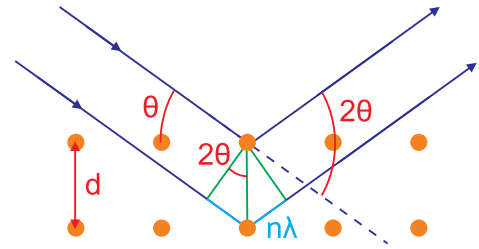


Abb. 5.1: Darstellung der vier einstellbaren Winkel des Vier-Kreis-Diffraktometers.

Abb. 5.2: Darstellung der Bragg-Bedingung: Der Röntgenstrahl wird von benachbarten Netzebenen des Kristall reflektiert. Die reflektierten Strahlen interferieren konstruktiv, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist.



Gangunterschied zwischen diesen Wellen gerade ein ganzzahliges Vielfaches einer Wellenlänge beträgt und wird durch die Bragg-Bedingung ausgedrückt:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (5.1)$$

wobei d der Abstand der Atomlagen und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist.

Aus dem Abstand zweier benachbarter (hkl)-Ebenen können nach

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

die Gitterkonstanten des Kristalls berechnet werden.

Aus der sogenannten *Rocking-Kurve* erhält man Informationen über die kristalline Qualität des Materials. Dazu stellt man alle Winkel der Probe und des Detektors auf einen Bragg-Reflex ein und variiert den Winkel Θ . Für einen idealen Einkristall verschwindet die Intensität bereits für kleine Abweichungen vom Bragg-Winkel, für reale Kristalle sind die Atomlagen nicht ideal zueinander ausgerichtet, so dass der Bragg-Peak eine endliche Breite hat. Die Halbwertsbreite (FWHM) der dabei gemessenen Kurve ist somit ein Maß für die kristalline Güte des Materials.

Bei dünnen Schichten eignet sich Röntgenbeugung auch zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit und Schichtdicke. Für sehr kleine Glanzwinkel (ca. 1°) findet Totalreflektion statt, wenn der Brechungsindex des Materials kleiner als eins ist. Oberhalb eines kritischen Winkels ist die Bedingung für die Totalreflektion nicht mehr erfüllt und die Reflektivität fällt exponentiell ab. Aus der Dämpfung der Kurve erhält man Informationen über die Oberflächenrauigkeit. Für dünne Schichten überlagern sich die an der Ober- und Unterseite der Schicht total-reflektierten Wellen, so dass man Oszillationen der Reflektivität beobachten kann. Aus der Periodizität der Oszillationen erhält man analog zu Gl. (5.1) die Schichtdicke [4, 5, 6].

5.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop (SFM – *scanning force microscopy*, auch AFM – *atomic force microscope* genannt) [7] ist es möglich, die Oberflächen von dünnen Filmen mit atomarer Auflösung zu untersuchen. Es ist eng verwandt mit dem Rastertunnelmikroskop (STM – *scanning tunneling microscope*) [8], für dessen Entwicklung Binnig und Rohrer 1986 den Nobelpreis für Physik erhielten. In beiden Fällen wird eine kleine Spitze mit geringem Abstand von piezoelektrischen

Stellelementen über die Probe bewegt, wobei kleine Abweichungen im Abstand von der Oberfläche gemessen werden können. Im Gegensatz zum STM wird beim AFM jedoch kein Stromfluss zwischen Spitze und Oberfläche benötigt, so dass die Verwendung des AFM auch bei nicht-metallischen Oberflächen möglich ist. Eine Übersicht über die verschiedenen Raster-Mikroskopie-Verfahren bietet [9].

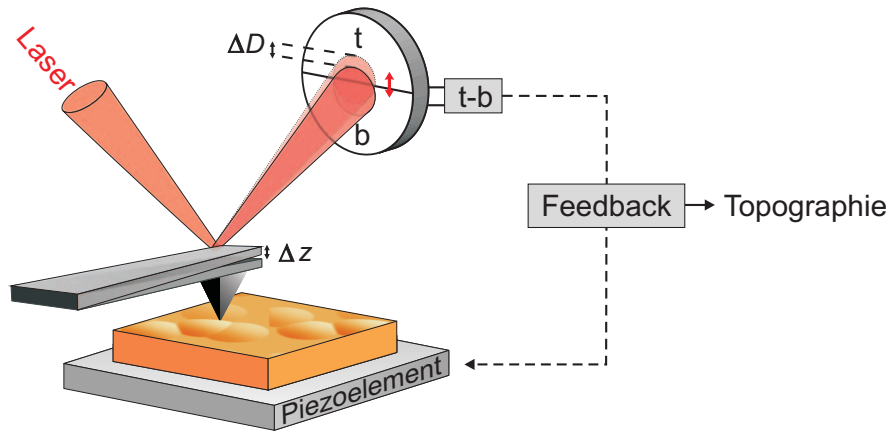


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Rasterkraftmikroskops. Der Laserstrahl wird auf dem Cantilever reflektiert, auf der Photodiode wird die Abweichung gemessen. Über eine Feedback-Schleife wird die Spitze auf konstantem Abstand gehalten.

Beim AFM ist die Spitze an einem biegsamen Arm (*Cantilever*) befestigt (Abb. 5.3). Je nach Abstand der Spitze von der Probe wirken auf die Probe abstoßende kurzreichweitige Kernkräfte, anziehende Van-der-Waals-Kräfte oder langreichweitige elektromagnetische Kräfte, so dass der Cantilever durch die Kraft aus seiner Ruheposition ausgelenkt wird. Auf dem Cantilever wird ein Laserstrahl reflektiert. Eine Photodiode misst die Ablenkung des Laser-Strahls. Die optische Verstärkung $\Delta D / \Delta z$ ist ungefähr vom Faktor 1000 [10].

Man unterscheidet zwischen zwei Scan-Modi [10]:

Contact-Modus: Die Spitze wird mit direktem Probenkontakt über die Probe bewegt. Aufgrund des niedrigen Abstandes werden nur die kurzreichweitigen abstoßenden Kernkräfte gemessen, die man in Normalkräfte senkrecht zur Probenoberfläche und laterale Kräfte unterteilt. Die Normalkräfte bewirken eine Abstoßung oder Anziehung der Spitze, die lateralen Kräfte bewirken eine Verdrehung des Cantilevers und damit eine Ablenkung des Laserstrahls in x -Richtung.

Non-contact-Modus: Der Cantilever oszilliert über der Probenoberfläche. Bei ausreichendem Abstand wird die Oszillationsfrequenz nur von der Federkonstante bestimmt $\omega_0^2 \sim k_N$. Bei Annäherung an die Probenoberfläche gewinnen die Van-der-Waals-Kräfte an Einfluss, so dass sich die Resonanzfrequenz der Feder zu $\omega_f^2 \sim k_N - f$ verschiebt. Bei der Messung oszilliert der Cantilever bei einer festen Anregungsfrequenz, so dass die Amplitude der Schwingung ein Maß für die wirkende Kraft und damit die Höhe über der Probe ist.

5.3 Piezoresponse-Kraft-Mikroskop (PFM)

Das PFM [11, 12] bietet die Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften von Ferro- und Piezoelektrika zu messen. Dabei verwendet man einen mit Metall beschichteten leitfähigen Cantilever, an den eine Wechselspannung angelegt wird. Durch den inversen piezoelektrischen Effekt wird die Oberfläche von der angelegten Spannung deformiert. Der piezoelektrische Koeffizient d_{33} wird aus der ersten harmonischen Komponente der Auslenkung der Spitze

$$d = d_0 + A \cos(\omega t + \phi) \quad (5.2)$$

bestimmt [13]. Aus der Phase ϕ gewinnt man Informationen über die Polarisationsrichtung des Materials. Für c^- -Domänen (Polarisationsvektor zeigt in das Material herein) sind die Oberflächenoszillationen in Phase mit der angelegten Spannung: $\phi = 0$, für c^+ -Domänen ist die Piezoresponse um $\phi = 180^\circ$ phasenverschoben. Somit erhält man simultan ein Bild der Topographie und der Polarisation an der Oberfläche. Aus der Drehung des Cantilevers gewinnt man Informationen über die laterale Komponente der Polarisation. Dabei gewinnt man jedoch nur Informationen über die Komponente der Piezoresponse, die senkrecht zur Cantilever-Richtung liegt. Für die Komponente der Polarisation parallel zum Cantilever-Arm muss die Probe um 90° gedreht werden.

5.4 Elektrische Messungen

Dieser Abschnitt stellt kurz die verwendeten Messmethoden zur elektrischen Charakterisierung der Dünnschichten vor. Einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Messtechniken für dünne ferroelektrische Strukturen bieten [14] und [15]. Ein Teil der elektrischen Messungen wurde in einem *Oxford Continuous-Flow-Kryostaten* bei tiefen Temperaturen bis zu $T = 4$ K durchgeführt.

5.4.1 Messung mit TF Analyzer

Ferroelektrische Hystereseschleifen wurden mit einem *aixACCT TF Analyzer 2000* gemessen. Dabei wurde die Kontaktierung für größere Kontakte mit Nadeln und für Kontaktflächen kleiner als $1 \mu\text{m}^2$ mit einem Rasterkraftmikroskop mit leitfähiger Spitze durchgeführt (siehe auch [16]). Abb 5.4 zeigt eine typische gemessene Hystereseschleife und das Anregungssignal des Messgeräts. Durch den ersten Prä-Polarisierungspuls (schwarz), gefolgt von einer einsekündigen Pause, wird das Ferroelektrikum in einen definierten relaxierten Polarisierungszustand $P_{\text{rel-}}$ geschaltet. Der zweite Puls startet bei $P_{\text{rel-}}$ und durchläuft eine komplette Hystereseschleife über die maximale positive Polarisation $P_{\text{max+}}$ (cyan), die remanente positive Polarisation $P_{\text{r+}}$ und die maximale negative Polarisation $P_{\text{max-}}$ (grün) und zurück zur negativen remanenten Polarisation $P_{\text{r-}}$. Dabei wird die Stromantwort integriert und daraus die Polarisation berechnet. Der dritte Puls (schwarz) schaltet in die positive remanente relaxierte Polarisation $P_{\text{rel+}}$. Mit dem vierten Puls wird ebenfalls die komplette Hysterese durchlaufen von $P_{\text{rel+}}$ über $P_{\text{max-}}$ (rot) und $P_{\text{r-}}$, $P_{\text{max+}}$ (braun) nach $P_{\text{r+}}$ (orange). Die einzelnen Pulse sind zur Relaxation der Polarisation durch Pausen von 1 s voneinander getrennt. Die Länge eines Pulses ist durch die Frequenz f vorgegeben: $T = 1/f$, wobei die Frequenz von 1 Hz bis 250 kHz variiert werden kann. Die Spannung kann zwischen 0 V und

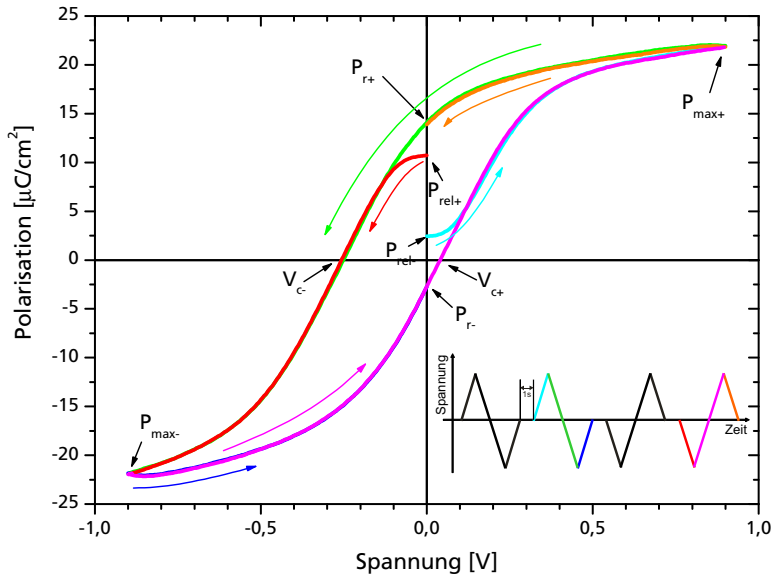


Abb. 5.4: Typische Hystereseschleife, die mit dem TF Analyzer 2000 gemessen wurde. Innen: Anregungssignal für Hysteresemessung

23 V variiert werden. Aus den Messkurven der einzelnen Pulse berechnet die Software eine geschlossene Hystereseschleife [17].

5.4.2 Kapazität-Spannungs-Messungen

Mit einem Messaufbau bestehend aus einem Frequenzgenerator (*Agilent Technologies*) und einem Lock-In-Verstärker (*Stanford Research Systems*) wurde die Kapazität-Spannungs-Charakteristik der Proben gemessen. Der Messaufbau ist in Abb. 5.5(a) dargestellt. Der Frequenzgenerator generiert eine Gleichspannung U_0 , welche von einer Kleinsignal-Wechselspannung $u \sin(\omega(t))$ überlagert wird. Diese Spannung wird mit dünnen Nadeln an die Probe gelegt. Mit einem Lock-In-Verstärker kann der resistive Teil (in Phase mit dem Anregungssignal) und der kapazitive Teil (um 90° phasenverschoben) des Stroms durch die Probe bestimmt werden. Hieraus wird der komplexe Widerstand Z der Probe und damit der Widerstand $R(U)$ und die Kapazität $C(U)$ in Abhängigkeit der angelegten Gleichspannung U_0 berechnet:

$$i = Z \cdot u = \left(R + \frac{1}{j\omega C} \right) \cdot u = \underbrace{R \cdot u}_{i_0} - j \cdot \underbrace{\frac{u}{\omega C}}_{i_{\pi/2}}$$

$$\Rightarrow R(U) = \frac{i_0}{u_{\text{rms}}} \quad C(U) = \frac{u_{\text{rms}}}{i_{\pi/2} \cdot \omega} = \frac{u_{\text{rms}}}{i_{\pi/2} \cdot 2\pi f} \quad (5.3)$$

Anstelle der Verwendung von Nadeln kann die Kontaktierung kleiner Elektroden auch mit einem Rasterkraftmikroskop mit metallischer Spitze erfolgen. In dem Fall kann der Messaufbau mit einem zweiten Lock-In-Verstärker erweitert werden, der die Auslenkung der Spitze in Abhängigkeit der angelegten Gleichspannung misst. So wird simultan der dynamische Widerstand $R(U)$, die Kapazität $C(U)$ und der piezoelektrischen Koeffizient $d_{33}(U)$ bestimmt [18]. Bei der Messung mit

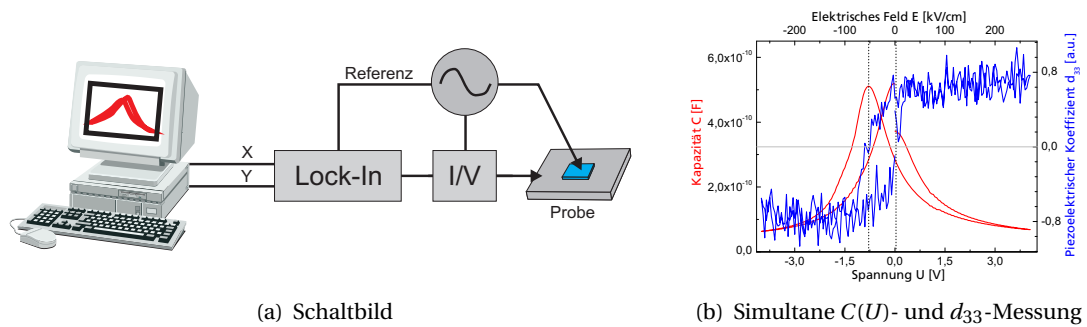


Abb. 5.5: Messaufbau für $C(U)$ -Messungen

dem Rasterkraftmikroskop muss beachtet werden, dass sich zwischen Cantilever und Probe eine nicht zu vernachlässigende parasitäre Kapazität ausbildet, die von den Messergebnissen abgezogen werden muss [19]. Abb. 5.5(b) zeigt eine simultane $C(U)$ - und $d_{33}(U)$ -Messkurve einer 150 nm dicken BaTiO_3 -Schicht. Die Peaks in der $C(U)$ -Kurve treten bei der Koerzitivspannung der d_{33} -Kurve auf, was darauf hinweist, dass sie mit der Polarisationsumkehr verknüpft sind.

Literatur

- [1] O. H. SEECK, *Analysis by Diffraction and Fluorescence Methods*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).
- [2] B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2. Aufl. (Addison-Wesley, Reading, 1959).
- [3] W. L. BRAGG, *The diffraction of X-rays by crystals*, Nobelpreis-Rede (1922), URL <http://nobelprize.org/physics/laureates/1915/wl-bragg-lecture.pdf>.
- [4] L. G. PARRATT, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- [5] B. LENGELER & M. HÜPPAUF, *Surface analysis by means of reflection, fluorescence and diffuse scattering of hard X-ray*, Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 155 (1993).
- [6] K. N. STOEVE & K. SAKURAI, *Review on grazing incidence X-ray spectrometry and reflectometry*, Spectrochimica Acta Part B **54**, 41 (1999).
- [7] G. BINNIG, C. F. QUATE & C. GERBER, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1996).
- [8] G. BINNIG & H. ROHRER, *Scanning tunneling microscopy*, Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).
- [9] P. EBERT, K. SZOT & A. ROELOFS, *Scanning Probe Techniques*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).
- [10] A. ROELOFS, *Size Effects in Ferroelectric Thin Films*, Dissertation, RWTH Aachen (2004).
- [11] P. GÜTHNER & K. DRANSFELD, *Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **61**, 1137 (1992).
- [12] K. FRANKE, J. BESOLD, W. HAESSLER & C. SEEGBARTH, *Modification and detection of domains on ferroelectric PZT films by scanning force microscopy*, Surf. Sc. Lett. **302**, L283 (1994).

- [13] S. V. KALININ & D. A. BONNELL, *Electric Scanning Probe Imaging and Modification of Ferroelectric Surfaces*, in: *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials*, Hg. M. ALEXE & A. GRUVERMAN (Springer, Berlin, 2004).
- [14] S. TIEDKE & T. SCHMITZ, *Electrical Characterization of Nanoscale Ferroelectric Structures*, in: *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials*, Hg. M. ALEXE & A. GRUVERMAN, NanoScience and Technology (Springer, Berlin, 2004).
- [15] I. K. YOO, *Testing and characterization of ferroelectric thin film capacitors*, in: *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films*, Hg. S. HONG (Kluwer Academic Publishers, 2004).
- [16] S. TIEDKE, T. SCHMITZ, K. PRUME, A. ROELOFS, T. SCHNELLER, U. KALL, R. WASER, C. S. GANPULE, V. NAGARAJAN, A. STANISHEVSKY & R. RAMESH, *Direct hysteresis measurements of single nanosized capacitors contacted with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3678 (2001).
- [17] *Handbuch Aixacct TF Analyzer 2000, FE-Module*.
- [18] A. PETRARU, V. NAGARAJAN, H. KOHLSTEDT, R. WASER, R. RAMESH & D. G. SCHLOM, *Probing the dielectric response of nanoscale ferroelectric capacitors by an Atomic Force Microscopy based approach*, eingereicht (2006).
- [19] K. PRUME, A. ROELOFS, T. SCHMITZ, B. REICHENBERG, S. TIEDKE & R. WASER, *Compensation of the Parasitic Capacitance of a Scanning Force Microscope Cantilever Used for Measurements on Ferroelectric Capacitors of Submicron Size by Means of Finite Element Simulations*, Jpn. J. Appl. Phys **41**, 7198 (2002).

6 Strukturelle Charakterisierung

Zur Herstellung der Tunnelkontakte aus epitaktischen Schichten war es notwendig, zunächst die Depositionsparameter zu optimieren, um dünne Schichten hoher Kristallinität mit geringer Rauigkeit herzustellen. Dazu wurden die Schichten mit Röntgenbeugung (XRD) kristallographisch charakterisiert, die Oberflächen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die im Material liegenden Grenzflächen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Kapitel vorgestellt.

6.1 Röntgenbeugung

Zur Bestimmung von Schichtdicke, Gitterparametern und zur Untersuchung auf das Vorhandensein von Fremdphasen wurden die Proben mittels Röntgenbeugung untersucht. Beispielfhaft werden im folgenden Abschnitt einige Messungen vorgestellt.

6.1.1 Röntgen-Reflektivität

Zur Bestimmung der Schichtdicken der dünnen Schichten wurden XRD-Messungen unter streifendem Einfall durchgeführt. Dabei kommt es zur Überlagerung der an der oberen und unteren Grenzfläche reflektierten Röntgenstrahlung. Aus den sich hier ergebenden Oszillationen in der detektierten Intensität kann die Schichtdicke festgestellt werden. Abb. 6.1 zeigt diese nach dem Entdecker H. Kiessig [1] auch als *Kiessig fringes* bekannten Oszillationen an einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -Schicht. Aus der Periode der Oszillationen von $\Delta 2\theta = (0.158 \pm 0.002)^\circ$ ergibt sich für die hier betrachtete LaNiO_3 -Schicht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ eine Schichtdicke von

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{\Delta 2\theta}{2}\right)} = (55.8 \pm 0.06) \text{ nm}. \quad (6.1)$$

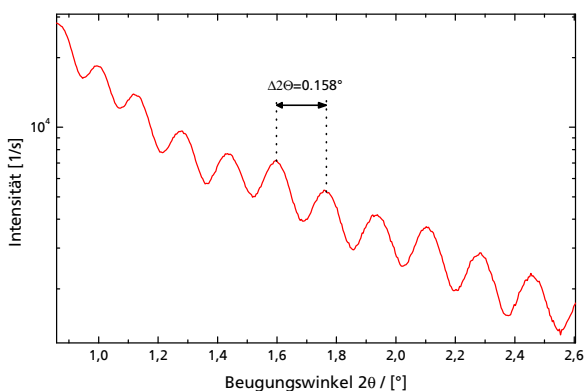


Abb. 6.1: XRD-Messung einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -Schicht unter streifendem Einfall: Aus der Periode der Oszillationen $\Delta 2\theta = (0.158 \pm 0.002)^\circ$ kann die Schichtdicke der LaNiO_3 -Schicht auf $d = (55.8 \pm 0.06) \text{ nm}$ bestimmt werden.

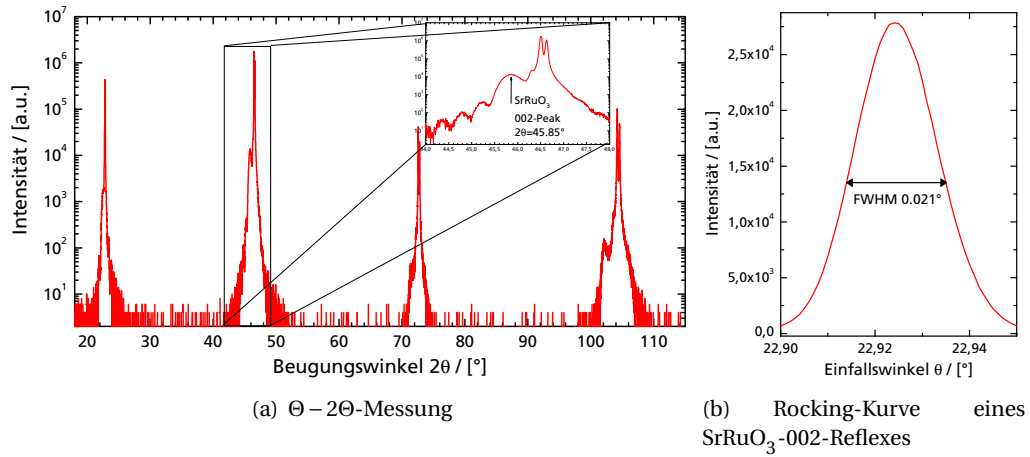


Abb. 6.2: XRD-Messungen an $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$

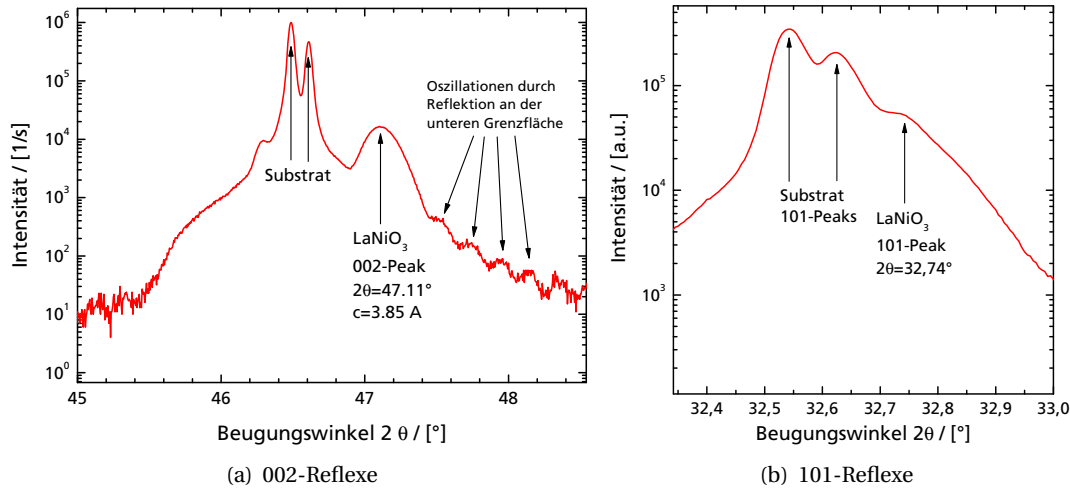
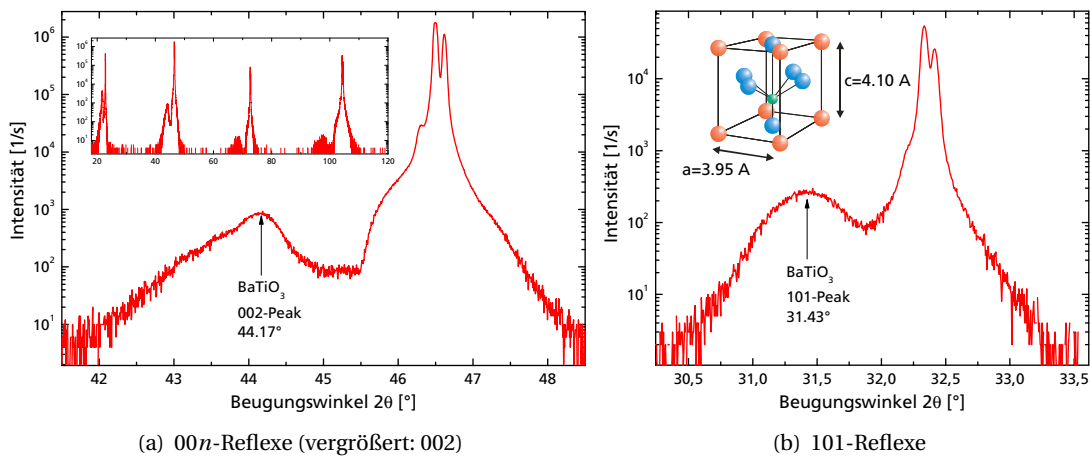
6.1.2 Strontium-Ruthenat SrRuO_3

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der gesputterten Filme wurden $\theta - 2\theta$ -Messungen durchgeführt, d.h. der Beugungswinkel 2θ wird auf den doppelten Wert des Einfallswinkels θ eingestellt. Da die Winkel der anderen beiden Achsen des Diffraktometers auf Null belassen werden, sind nur die Bragg-Reflexe der Kristallebenen parallel zur Probenebene sichtbar. Dies sind bei epitaktischem Wachstum auf ein (001)-orientiertes Substrat nur die $(00n)$ -Ebenen. Abb. 6.2(a) zeigt eine solche Messung an einer SrRuO_3 -Schicht. Die Peaks in diesem Graphen entsprechen den $(00n)$ -Reflexen von Substrat und Elektrode, woraus die SrRuO_3 -Gitterkonstante in c -Richtung zu $c_{\text{SRO}} = (3.96 \pm 0.01) \text{ \AA}$ bestimmt werden konnte, was auch dem Wert des Gitterparameters in der Schicht-Ebene $a_{\text{SRO}} = (3.96 \pm 0.01) \text{ \AA}$ entspricht. Der Gitterparameter des Substrates $a_{\text{STO}} = (3.905 \pm 0.004) \text{ \AA}$ entspricht dem Literaturwert für Einkristalle.

Abb. 6.2(b) zeigt die zugehörige Rocking-Kurve des SrRuO_3 -(002)-Reflex. Zur Messung dieser Kurve wird der Brechungswinkel 2θ konstant belassen und nur der Einfallswinkel ω variiert. Bei idealen Kristallen sollte nur für $\omega = \theta$ die Bragg-Bedingung erfüllt sein, für kleine Abweichungen verschwindet die gestreute Intensität. Bei realen Kristallen hat der entsprechende Peak in der Rocking-Kurve jedoch eine endliche Breite, da sich dieser aus einzelnen Körnern zusammensetzt, die leicht unterschiedlich ausgerichtet sind. Somit ist die Breite dieses Peaks ein Maß für die kristalline Qualität der gesputterten Schicht. Für SrRuO_3 erhalten wir in Abb. 6.2(b) eine Halbwertsbreite von $\Delta\omega = 0.021^\circ$, was auf eine sehr gute kristalline Qualität hinweist.

6.1.3 Lanthan-Nickelat LaNiO_3

Abb. 6.3 zeigt einen $\theta - 2\theta$ -Scan einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -Probe. Die Peaks in Abb. 6.3(a) zeigen die (002)-Reflexe von Substrat und Elektrode, woraus die Gitterkonstante in c -Richtung zu $c_{\text{LNO}} = (3.855 \pm 0.003) \text{ \AA}$ berechnet werden kann. Die Oszillationen der Intensität in der Umgebung des LaNiO_3 -Reflexes (ebenfalls zu sehen in Abb. 6.2(a)) sind ein Hinweis für glatte Grenzflächen. Aus der Periodizität dieser Oszillationen kann die Schichtdicke bestimmt werden [2]. Für die Messung von Abb. 6.3(b) wurde der Winkel ψ des Vier-Kreis-Diffraktometers auf $\psi = 45^\circ$ eingestellt, um die

Abb. 6.3: $\Theta - 2\Theta$ -Scan einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -ProbeAbb. 6.4: $\Theta - 2\Theta$ -Scan einer $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Probe (Schichtdicke $d=25$ nm)

Gitterkonstante in der Substrat-Ebene zu bestimmen. Diese wurde auf $a_{\text{LNO}} = 3.85 \text{ \AA}$ bestimmt. Als Breite der Rocking-Kurve ergibt sich für LaNiO_3 ein Wert von $\Delta\omega = 0.04^\circ$. Die Breite der Peaks im ϕ -Scan, die ein Maß für die kristalline Qualität in der Ebene ist, beträgt $\Delta\phi = 0.4^\circ$.

6.1.4 Barium-Titanat BaTiO_3

Aus den XRD-Messungen kann für Barium-Titanat die Tetragonalität, d.h. das Verhältnis der Gitterparameter a und c , bestimmt werden. Für Einkristalle beträgt dieses Verhältnis $(c/a)_{\text{Einkristall}} = 1.011$. Aus Abb. 6.4 können für eine Schichtdicke von 25 nm die Gitterparameter $c = 4.1 \text{ \AA}$ und $a = 3.95 \text{ \AA}$ bestimmt und daraus eine demgegenüber stark erhöhte Tetragonalität von $(c/a)_{25\text{nm}} = 1.038$ errechnet werden, da der BaTiO_3 -Film in der Ebene auf die Substrat-Gitterparameter gestaucht wird. Mit der erhöhten Tetragonalität verbunden ist eine gegenüber Einkristallen erhöhte

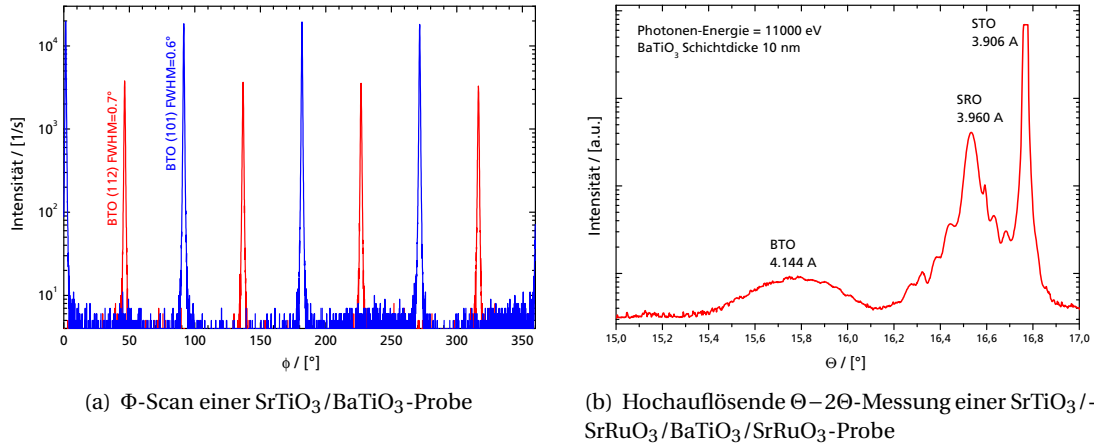


Abb. 6.5: XRD-Messungen

Polarisation. Für dickere BaTiO₃-Filme findet eine Relaxation der Gitterparameter auf die Werte von Einkristallen statt: So zeigte ein 110 nm dicker BaTiO₃-Film nur noch eine Tetragonalität von $(c/a)_{110\text{nm}} = 1.02$.

Abb. 6.5(a) zeigt mit dem sog. Φ -Scan ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der kristallinen Qualität in der Ebene. Dazu stellt man das Diffraktometer auf einen Reflex ein mit Komponenten parallel zur Substratebene und dreht die Probe um das Probennormal, d.h. man variiert den Winkel ϕ von 0 bis 360° . Sind a - und b -Gitterparameter der Probe identisch, so beobachtet man in 90° -Abständen weitere Peaks. Wenn das Diffraktometer beispielsweise zunächst auf den (101)-Reflex eingestellt wurde, folgen mit jeweils 90° -Abstand die Reflexe (011), ($\bar{1}$ 01) und (0 $\bar{1}$ 1). Die FWHM-Breite der Peaks ist ein Maß für die kristalline Qualität in der Substrat-Ebene.

6.1.5 Messungen an Heterostrukturen

Von A. Solbach wurden bei HASYLAB Messungen an SrTiO₃/SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃-Multilagen durchgeführt. Aufgrund der niedrigeren Wellenlänge $\lambda = 1.13 \text{ \AA}$ der verwendeten Synchrotron-Strahlung ergibt sich im Vergleich zur in Jülich verwendeten Cu-Röntgenquelle mit der Wellenlänge $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ eine verbesserte Auflösung, so dass auch schwache Reflexe von dünneren Schichten noch sichtbar gemacht werden können. So zeigt Abb. 6.5(b) die hochauflösende Messung der (002)-Reflexe eines 10 nm dicken BaTiO₃-Filmes. Für den BaTiO₃-(002)-Reflex bei einem Winkel von $\theta = 15.78^\circ$ ergibt sich ein Gitterparameter von $c_{\text{BTO}} = 4.144 \text{ \AA}$, was auf eine noch höhere tetragonale Verzerrung als im vorherigen Abschnitt für $d = 25 \text{ nm}$ berechnet, hinweist.

Den Effekt einer relaxierten BaTiO₃-Schicht mit einer Schichtdicke von 90 nm zeigt Abb. 6.6 an einer SrTiO₃/LaNiO₃/BaTiO₃/LaNiO₃-Heterostruktur. Hier haben die LaNiO₃-Bottom- und Top-Elektroden unterschiedliche Gitterparameter von $c_{\text{LNO},b} = 3.86 \text{ \AA}$ und $c_{\text{LNO},t} = 3.80 \text{ \AA}$. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Bottom-Elektrode durch das Substrat mit größerem Gitterparameter gestreckt wird. Die folgende 90 nm dicke BaTiO₃-Schicht ist fast vollständig auf die Einkristall-Gitterparameter mit $c_{\text{BTO}} = 4.02 \text{ \AA}$ und $a_{\text{BTO}} = 3.97 \text{ \AA}$ relaxiert, so dass die LaNiO₃-Top-Elektrode nicht mehr gestreckt wird und mit $c_{\text{LNO},t} = 3.80 \text{ \AA}$ aufwächst.

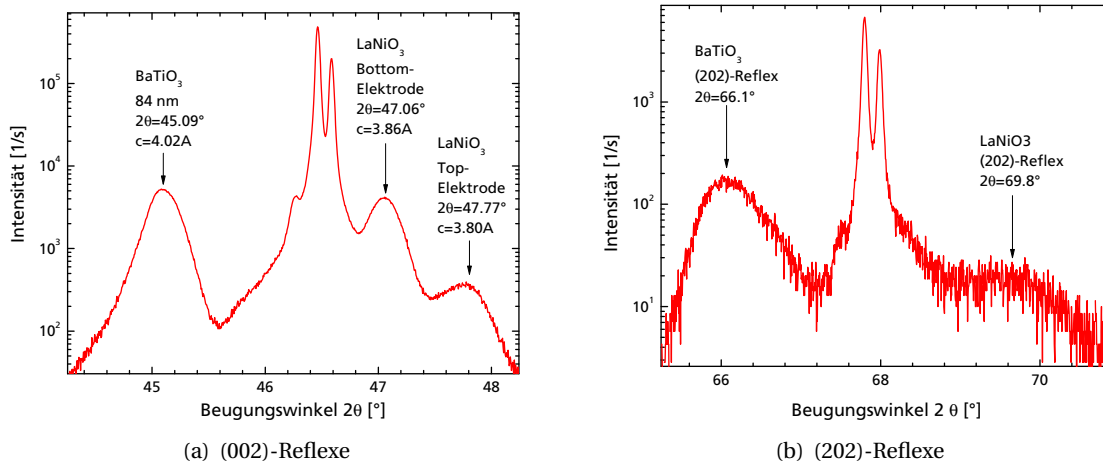


Abb. 6.6: $\Theta - 2\Theta$ -Messung einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -Probe

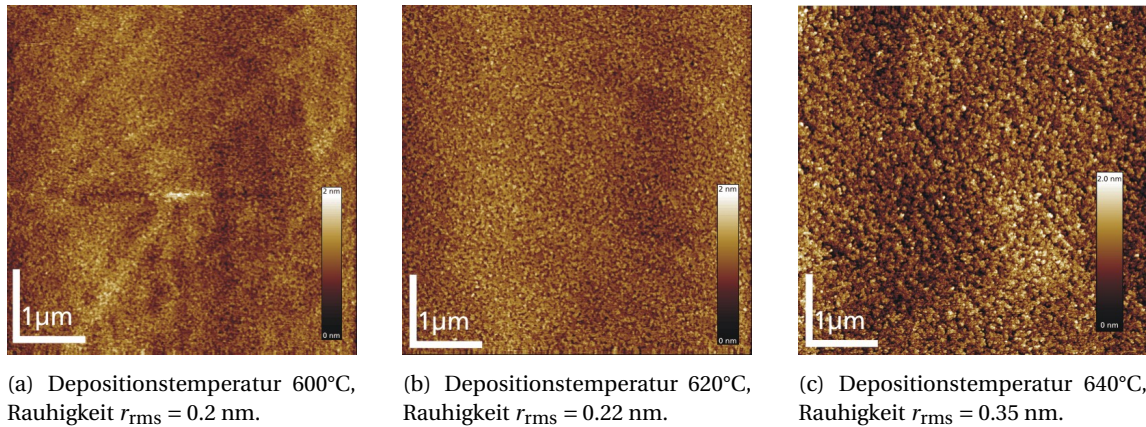


Abb. 6.7: Temperaturabhängigkeit der Rauigkeit von $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ -Filmen (jeweils $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

6.2 Rasterkraftmikroskopie

6.2.1 Strontium-Ruthenat SrRuO_3

Zur Bestimmung der optimalen Depositionsbedingungen wurde eine Reihe von Proben bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellt und mit dem AFM untersucht. So konnte die optimale Depositionstemperatur in Hinblick auf die Oberflächenrauigkeit festgestellt werden. Hierbei ist hinzuzufügen, dass die Wahl der optimalen Parameter stark abhängig vom verwendeten Target und Substrat ist. Für Substrate, bzw. Targets des gleichen Materials jedoch unterschiedlicher Hersteller können sich große Unterschiede ergeben. Ein Maß für die Oberflächenqualität ist die mittlere Rauigkeit r_{rms} , die der Standardabweichung aller Messpunkte einer AFM-Aufnahme entspricht. Je kleiner dieser Wert, desto glatter ist die untersuchte Oberfläche. Als optimale Depositionstemperatur von SrRuO_3 wurde $T = 600^\circ\text{C}$ ermittelt (s. Abb. 6.7(a)). Bei dieser Temperatur ergab sich der niedrigste Wert der Rauigkeit von $r_{\text{rms}} = 0.2$ nm. Bei höheren Tem-

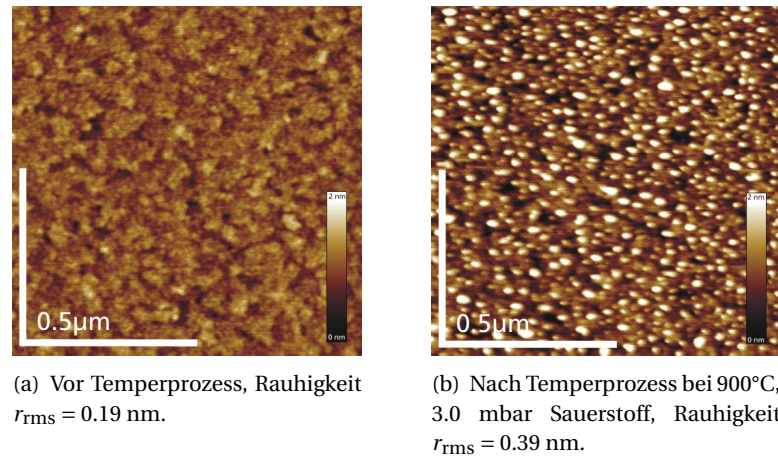


Abb. 6.8: Untersuchungen zur Oberflächenstabilität von SrRuO_3

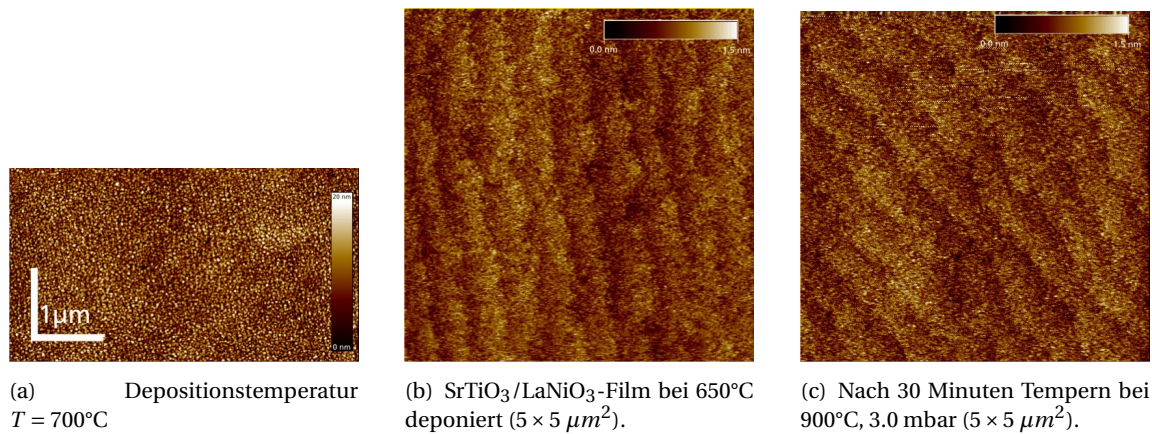
peraturen steigt die Rauigkeit an (s. Abb. 6.7(b) und 6.7(c)) und es bilden sich Inseln auf der Oberfläche.

An den SrRuO_3 -Proben wurden Untersuchungen zur Oberflächenstabilität durchgeführt. Dazu wurden die Proben einmal direkt nach der Deposition mit dem AFM untersucht (s. Abb. 6.8(a)), anschließend bei 900°C getempert und erneut mit dem AFM untersucht (s. Abb. 6.8(b)). Die Abbildungen 6.8 machen deutlich, dass bei dem Tempervorgang auf 900°C die Oberflächenrauigkeit massiv von $r_{\text{rms, vorher}} = 0.19 \text{ nm}$ auf $r_{\text{rms, nachher}} = 0.39 \text{ nm}$ zunimmt. Ein ähnliches Verhalten wurde von [3, 4] beschrieben und wird durch das Abdampfen von Ruthenium-Atomen aus der Oberfläche erklärt. Diese Prozesse werden bereits bei 700°C sichtbar und machen es unmöglich dünne BaTiO_3 -Schichten bei höheren Temperaturen auf eine SrRuO_3 -Bottom-Elektrode zu deponieren.

6.2.2 Lanthan-Nickelat LaNiO_3

Für Lanthan-Nickelat wurde eine optimale Depositionstemperatur von 650°C ermittelt. Bei dieser Temperatur bildeten sich sehr glatte Oberflächen mit einer Rauigkeit von $r_{\text{rms}} = 0.17 \text{ nm}$ (s. Abb. 6.9(b)). Bei höheren Depositionstemperaturen steigt die Rauigkeit stark an, wie Abb. 6.9(a) für eine Depositionstemperatur von 700°C zeigt.

Auch an LaNiO_3 -Schichten wurden Untersuchungen zur Oberflächenstabilität durchgeführt. Abb. 6.9 zeigt AFM-Aufnahmen einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -Oberfläche, die bei 650°C gesputtert wurde vor und nach einem Tempervorgang für 30 Minuten bei 900°C in 3.0 mbar Sauerstoff. Vor und nach dem Tempern sind auf den Aufnahmen Terrassen mit atomaren Stufen erkennbar. Die Rauigkeit verändert sich minimal von 0.17 nm auf 0.19 nm, was auf Messfehler aufgrund von Vibrationen, erkennbar an den weißen Punkten im rechten Bild, zurückzuführen ist.

Abb. 6.9: AFM-Aufnahmen an $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$

6.2.3 Barium-Titanat BaTiO_3

Die AFM-Messung einer bei 900°C gesputterten Bariumtitanat-Probe ist in Abb. 6.10(a) dargestellt. Die Oberfläche der 11 nm dicken BaTiO_3 -Probe zeigt eine gute Qualität mit niedriger Rauigkeit von $r_{\text{rms}} = 0.14 \text{ nm}$. Die Oberfläche einer komplett *in-situ* hergestellten $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ -Heterostruktur zeigt Abb. 6.10(b). Auch hier hat die Oberfläche trotz der mit 84 nm relativ dicken ferroelektrischen Schicht nur eine mittlere Rauigkeit von $r_{\text{rms}} = 0.25 \text{ nm}$.

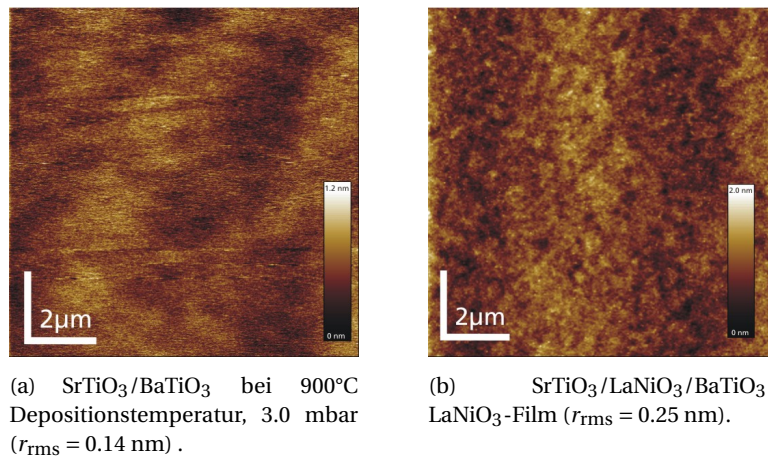


Abb. 6.10: AFM-Messungen

6.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Einige der Proben wurden von Dr. Shaobo Mi am Institut für Mikrostrukturforschung (IMF) mittels *Transmissionselektronenmikroskopie* [5] untersucht. TEM bietet die Möglichkeit, die Lage der Atome im Inneren des Festkörpers zu bestimmen. Mit dieser destruktiven Analyse-Technik ist es möglich, die Defektdichte und die Struktur an Grenzflächen sichtbar zu machen. Abb. 6.11(a)

zeigt den Querschnitt einer 4 nm dicken BaTiO_3 -Schicht zwischen zwei SrRuO_3 -Elektroden. Die Grenzflächen zwischen Elektroden und Ferroelektrikum sind deutlich anhand des veränderten Kontrasts zu erkennen, die Schichtdicke des Ferroelektrikums beträgt etwa acht Einheitszellen, dies entspricht ca. 3.2 nm. Abb. 6.11(b) zeigt den Gitterparameter in Abhängigkeit des Orts. Im Inneren des Ferroelektrikums beträgt der maximale Gitterparameter in c -Richtung $c_{\text{BTO}} = 4.14 \text{ \AA}$, in der Ebene sind sowohl Ferroelektrikum wie auch beide Elektroden auf die Gitterkonstante des Substrats von $a = 3.905 \text{ \AA}$ gestaucht. Somit erwartet man aufgrund der hohen tetragonalen Verzerrung von $(c/a)_{\text{max}} = 1.06$ eine hohe Polarisierung des Ferroelektrikums. Makroskopisch ist diese jedoch möglicherweise nicht messbar, wenn das Material zur Absenkung des Depolarisationsfeldes in 180° -Domänen zerfällt, wie in Abschn. 1.3.2 beschrieben.

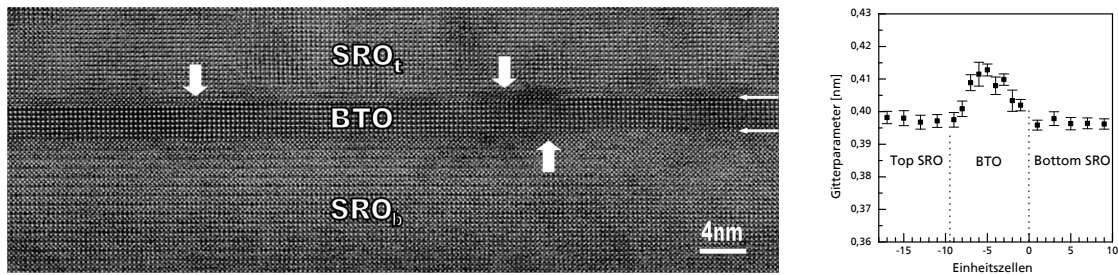


Abb. 6.11: Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme eines 4 nm dicken BaTiO_3 -Filmes.

Literatur

- [1] H. KIESSIG, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. Phys. **10**, 769 (1931).
- [2] J.-M. TRISCONÉ, P. FIVAT, M. ANDERSSON, M. DECROUX & O. FISCHER, *Two-dimensional and three-dimensional vortex lattice dynamics in $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-(Y_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7}$ coupled heterostructures*, Phys. Rev. B **50**, 1229 (1994).
- [3] H. N. LEE, H. M. CHRISTEN, M. F. CHISHOLM, C. M. ROULEAU & D. H. LOWNDES, *Thermal stability of epitaxial SrRuO_3 films as function of oxygen pressure*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4107 (2004).
- [4] J. SHIN, S. V. KALININ, H. N. LEE, H. M. CHRISTEN, R. G. MOORE, E. W. PLUMMER & A. P. BADDORF, *Surface stability of epitaxial SrRuO_3 films*, Surf. Sc. **581**, 118 (2005).
- [5] O. H. SEECK, *Analysis by Diffraction and Fluorescence Methods*, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Hg. R. WASER (Wiley-Vch, Weinheim, 2003).

7 Elektrische Messungen

7.1 Piezoresponse-Mikroskopie

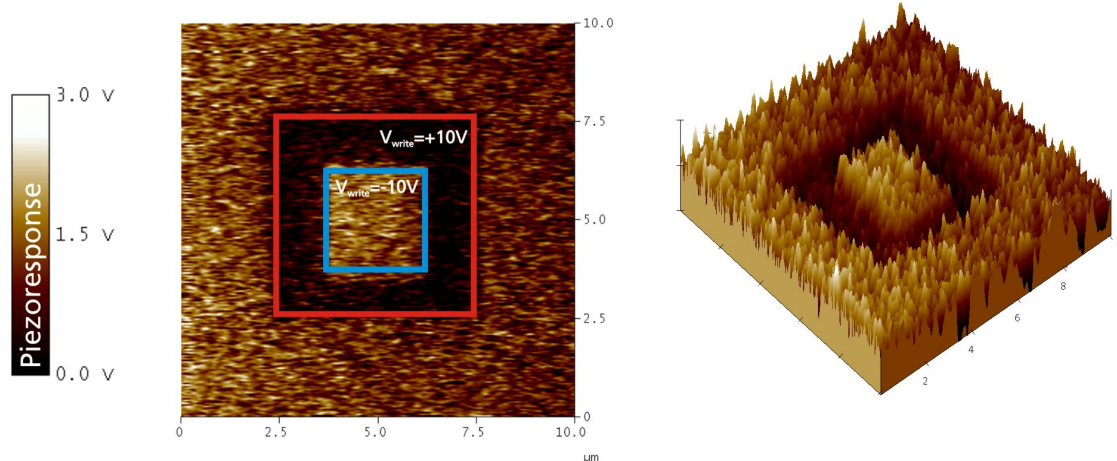


Abb. 7.1: Piezoresponse-Mikroskopie-Aufnahme einer 80 nm dicken BaTiO_3 -Schicht auf einer LaNiO_3 -Elektrode.

An einer $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{BaTiO}_3$ -Probe mit einer 80 nm dicken Barium-Titanat-Schicht wurden zur Bestätigung des ferroelektrischen Verhaltens Piezoresponse-Mikroskopie-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 7.1 dargestellt sind. Dabei sind der Bereich innerhalb des blauen Quadrates und der Bereich zwischen rotem und blauem Quadrat entgegengesetzt polarisiert, was sich in entgegengesetzter Piezoresponse äußert. Eine quantitative Aussage über den piezoelektrischen Koeffizienten lässt sich bei dieser Messung nicht machen, da die Messung ohne Top-Elektrode gemacht wurde und daher im Bereich der AFM-Spitze ein stark inhomogenes Feld vorliegt.

7.2 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektroden wurde die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes untersucht. Um einen Spannungsabfall in den elektrischen Zuleitungen ausschließen zu können, wurden Vier-Punkt-Messungen mit einer Konstantstromquelle durchgeführt (s. Skizze in Abb. 7.2(a)). Abb. 7.2 zeigt die Messungen: Für LaNiO_3 ergab sich metallisches Verhalten mit einer T^3 -Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur oberhalb von 50 K. Unterhalb von 50 K kam es wieder zu einem schwachen Anstieg des spezifischen Widerstandes mit sinkender Temperatur.

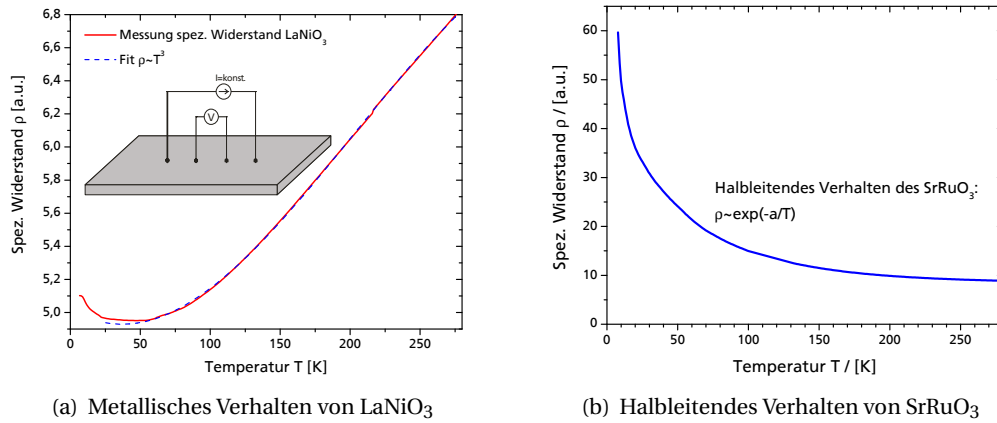


Abb. 7.2: Messungen des spezifischen Widerstands der Elektroden

Der spezifische Widerstand von SrRuO_3 zeigt halbleitendes Verhalten und fällt mit der Temperatur wie $\exp(-a/T)$ ab und vermutlich auf eine Sauerstoff-Defizienz der Schichten zurückzuführen. Das halbleitende Verhalten wurde bereits in vorherigen Untersuchungen beobachtet und mit einer zu geringen Depositionstemperatur begründet [1], was hier jedoch auszuschließen ist, da das halbleitende Verhalten auch bei Proben mit hohen Depositionstemperaturen von über 650°C beobachtet wird. Durch SQUID-Messungen an den halbleitenden Elektroden konnte bis hinab zu $T = 4\text{ K}$ keine Volumenmagnetisierung nachgewiesen werden.

7.3 Einfluss eines Temperprozesses auf die elektrischen Eigenschaften

Neben der Untersuchung des Einflusses von Temperprozessen auf die Oberflächeneigenschaften (s. Abschn. 6.2.1 und 6.2.2) wurde auch der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden Heterostrukturen zunächst ohne anschließendes Tempern hergestellt und Kontakte lithographisch strukturiert. Nach ersten elektrischen Messungen wurden die Proben bei 900°C in 3.0 mbar Sauerstoff getempert und erneut elektrische Messungen durchgeführt.

Abb. 7.3 zeigt die Veränderungen, die der Temperprozess an einem Kondensator mit einer 8 nm dicken BaTiO_3 -Schicht verursacht hat. Die rote Kurve in Abb. 7.3(a) zeigt den Verschiebungsstrom bei Durchführung einer Hysterese-Messung vor dem Temperprozess, hier sind sowohl bei positivem und negativem Strom je zwei Peaks erkennbar, was darauf hinweist, dass in dieser Probe Domänen existieren, die bei verschiedenen Koerzitivfeldern ihre Polarisation umschalten. Dieses Verhalten ist in der blauen Kurve nach dem Tempern nicht mehr erkennbar, hier existiert nur jeweils ein Peak mit positivem und negativem Strom mit höherer Stromdichte und damit auch höherer Polarisation als vor dem Tempern. Gleichzeitig sinkt durch den Temperprozess auch der Leckstrom durch das Ferroelektrikum um mehrere Größenordnungen wie Abb. 7.3(b) zeigt.

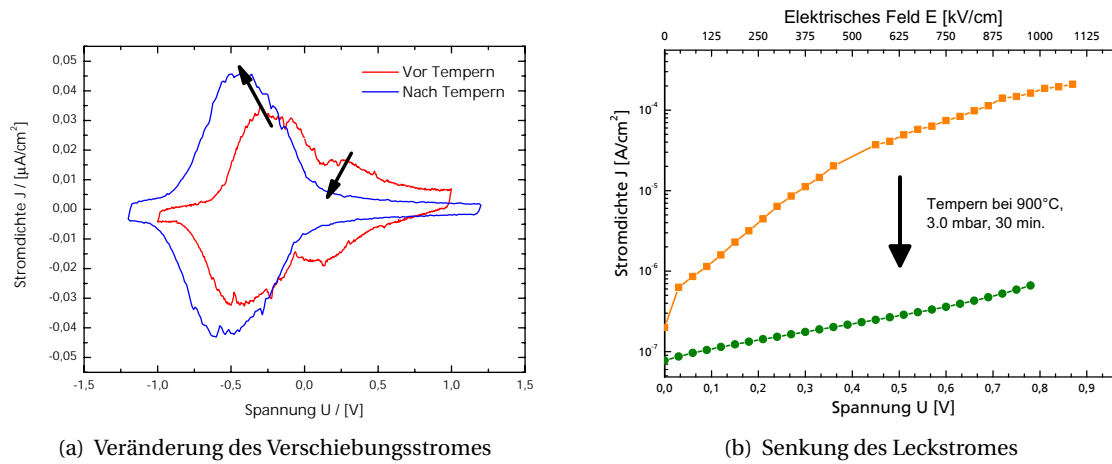


Abb. 7.3: Einfluss des Temperprozesses bei 900°C in 3.0 mbar Sauerstoff für 30 Minuten auf die elektrischen Eigenschaften.

7.4 Ex-situ hergestellte Heterostrukturen

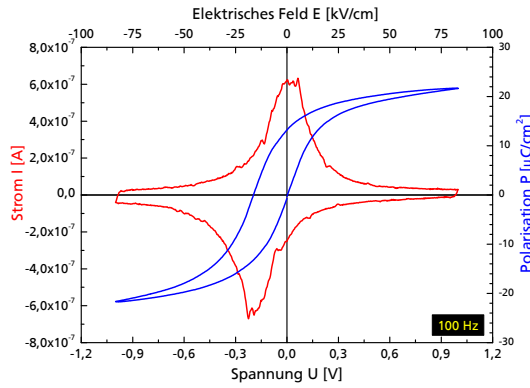
Zu Beginn der Arbeit wurden alle Proben *ex-situ* mit zwei verschiedenen Hochdruck-Sputteranlagen hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass Targets für Elektrode und Ferroelektrikum sich nicht in einer Anlage befinden und somit keine gegenseitigen Verunreinigungen entstehen können. Nachteilig hingegen ist, dass die Proben nach dem Sputtern der Bottom-Elektrode Luftkontakt bekommen, was die Grenzfläche zwischen Elektrode und Ferroelektrikum beeinflussen kann.

Abb. 7.4 zeigt einige Messungen der ferroelektrischen Hysterese und $C(U)$ -Kennlinien an $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ -Kondensatoren mit Schichtdicken zwischen 15 und 120 nm. Bei allen Messungen ist das ferroelektrische Verhalten klar erkennbar. Die $C(U)$ -Charakteristik zeigt zwei klar getrennte Peaks bei Überschreiten des Koerzitivfeldes, in den $P(E)$ -Kurven zeigt sich die Ferroelektrizität an zwei getrennten Ästen mit den charakteristischen Peaks des Verschiebungsstroms bei der Koerzitivspannung.

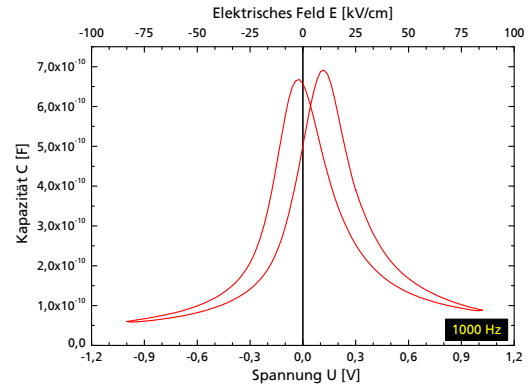
Aus den gemessenen Kurven konnte das positive und negative Koerzitivfeld E_{c+} und E_{c-} abgelesen werden, woraus das mittlere Koerzitivfeld $E_c = (E_{c+} - E_{c-})/2$ und das Zentrum der Hysterese $E_0 = (E_{c+} + E_{c-})/2$ bestimmt wurde. Damit konnte die remanente Polarisation P_r und die spontane Polarisation P_s aus den $P(E)$ -Kurven für $E = E_0$ abgelesen werden.

Alle Proben zeigen einen unterschiedlich starken *Imprint*, d.h. eine Verschiebung des Zentrums E_0 zu positivem oder negativem Feld. Dieser Imprint lag bei den untersuchten Proben zwischen 1 und 100 kV/cm, kann also wie in Abb. 7.4(d) gezeigt, das Koerzitivfeld deutlich übersteigen. Es trat Imprint sowohl zu positiver wie auch zu negativer Spannung auf, jedoch war die Tendenz erkennbar, dass der Betrag des Imprints bei dünneren Proben höher war.

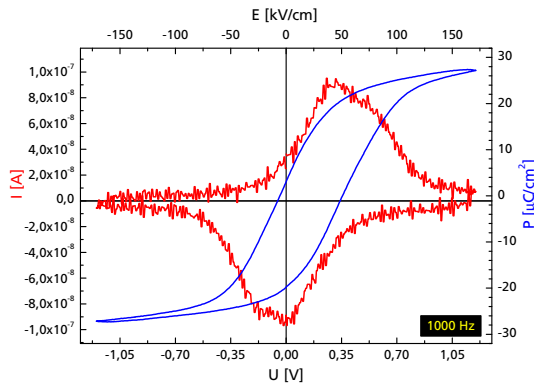
Das Koerzitivfeld betrug für Proben mit dickeren ferroelektrischen Schichten als 15 nm zwischen 11 und 18 kV/cm bei Ableseung aus den $C(U)$ -Kurven und zwischen 17 und 41 kV/cm bei Ableseung aus den $P(E)$ -Kurven, liegt also in beiden Fällen deutlich höher als der Literaturwert für Einkristalle von $E_c = 1 \text{ kV/cm}$. Die spontane Polarisation P_s der untersuchten Proben liegt zwischen



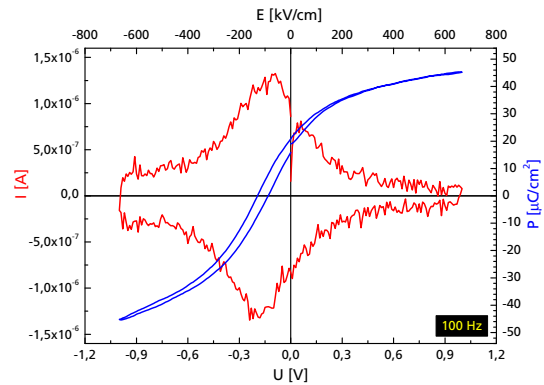
(a) Hysterese von $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ mit 120 nm BaTiO_3



(b) $C(U)$ -Messung von $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ mit 120 nm BaTiO_3



(c) Hysterese von $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ mit 70 nm BaTiO_3



(d) Hysterese von $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ mit 15 nm BaTiO_3

Abb. 7.4: Ferroelektrische Eigenschaften *ex-situ* hergestellter Heterostrukturen

20 und $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Für keine dieser Größen ist eine klare Abhängigkeit von der Schichtdicke erkennbar.

7.4.1 Ultradünne Schichten

Proben mit dünneren ferroelektrischen Schichten wurden als Tunnelkontakte hergestellt, um bei tiefen Temperaturen die Strom-Spannungs-Charakteristik messen zu können. Die ferroelektrische $P(E)$ -Hysterese zeigt Abb. 7.5. Hier wird jedoch der ferroelektrische Verschiebungsstrom von einem hohen Leckstrom überlagert, so dass, wie in (a) sichtbar, die ferroelektrische Hysterese-Schleife stark verbreitert wird. (b) zeigt eine Messung an dem selben Kontakt mit eingeschalteter Leckstrom-Kompensation des Aixacct TFA-Messgerätes. Das Koerzitivfeld, welches sich aus der Messung mit Leckstrom-Kompensation ergibt, beträgt $E_c = 61.7 \text{ kV}/\text{cm}$, für die remanente Polarisation ergibt sich ein unrealistisch hoher Wert von $P_r = 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Vermutlich werden durch die Leckstrom-Kompensation die Werte derart stark verändert, dass eine quantitative Auswertung sinnlos wird. Die Kapazität-Spannungs-Charakteristik (c) zeigt das charakteristische Verhalten eines Ferroelektrikums.

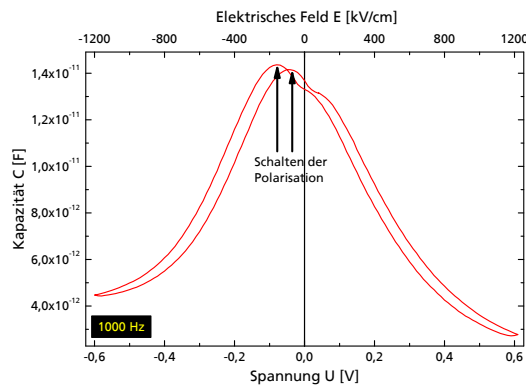
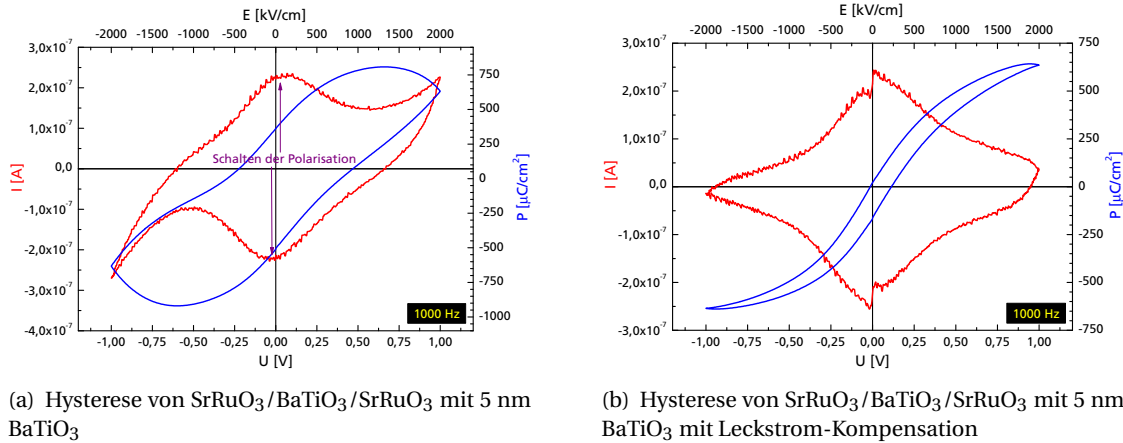
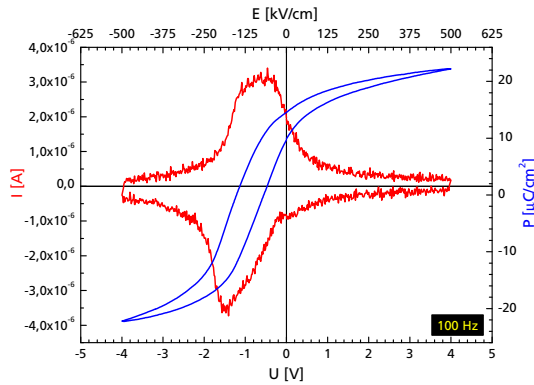


Abb. 7.5: Ferroelektrische Eigenschaften *ex-situ* hergestellter Heterostrukturen mit einer 5 nm dicken BaTiO_3 -Schicht

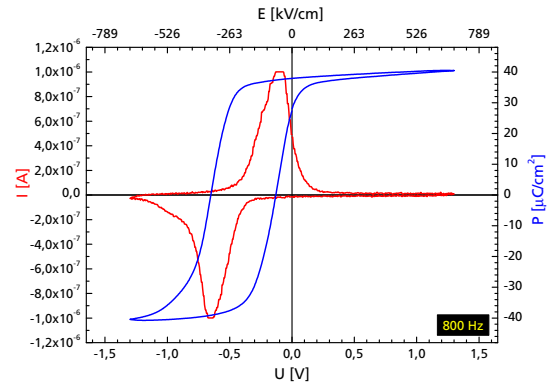
7.5 In-situ hergestellte Heterostrukturen

Die verwendeten Drei-Kopf-Sputteranlagen erlauben die Befestigung von drei verschiedenen Targets in derselben Anlage. Somit muss während der Deposition von Heterostrukturen die Anlage nicht geöffnet werden. Das deponierte Material kann einfach gewechselt werden, indem durch einen Schrittmotor ein anderes Target über die Probe bewegt wird. So wurde im späteren Verlauf der Diplomarbeit neben Strontium-Ruthenat noch Barium-Titanat- und Lanthan-Nickelat-Targets in einer Sputteranlage angebracht. Dies erlaubte es, komplette Heterostrukturen herzustellen, ohne dass die Grenzflächen durch zwischenzeitlichen Luftkontakt beeinflusst werden konnten.

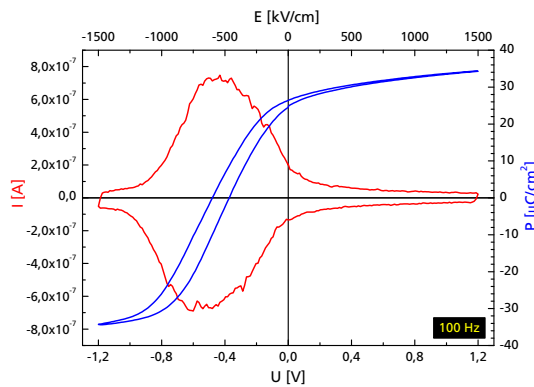
Auf diese Art und Weise wurden Heterostrukturen mit SrRuO_3 - und LaNiO_3 -Elektroden (sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch) und ferroelektrischen Schichten mit Dicken zwischen drei und 80 nm hergestellt. Dabei konnte aus der $P(E)$ - und $C(U)$ -Charakteristik bis zu Schichtdicken von 8 nm eindeutig ferroelektrisches Verhalten nachgewiesen werden (s. Abb. 7.6). Allen Proben unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial ist ein starker Imprint zu negativer Spannung (bei geerdeter Bottom-Elektrode) gemeinsam. Dieser liegt zwischen 70 und 220 kV/cm für Proben



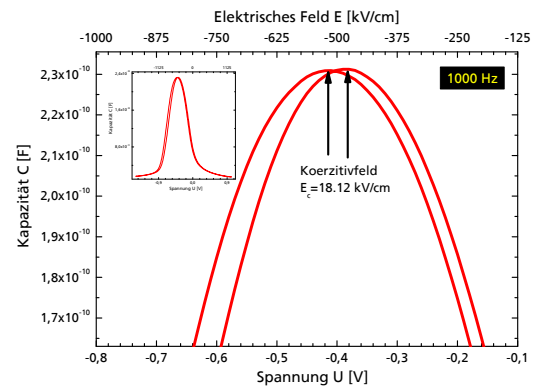
(a) $P(E)$ -Hysteresis von $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/80 \text{ nm}$ $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$



(b) $P(E)$ -Hysteresis von $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/19 \text{ nm}$ $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$



(c) $P(E)$ -Hysteresis von $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/8 \text{ nm}$ $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$



(d) $C(U)$ -Kurve von $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/80 \text{ nm}$ $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$

Abb. 7.6: Ferroelektrische Eigenschaften *in-situ* hergestellter Heterostrukturen

zwischen 20 und 80 nm Schichtdicke und übersteigt 500 kV/cm für 8 nm dicke Ferroelektrika. Damit übersteigt er das Koerzitivfeld, welches zwischen 56 und 160 kV/cm ($P(E)$ -Messung) und zwischen 12 und 36 kV/cm ($C(U)$ -Messung) liegt. Dies führt dazu, dass die spontane Polarisation bei verschwindender angelegter Spannung immer in die gleiche Richtung weist.

Die spontane Polarisation P_s der *in-situ* hergestellten Proben liegt zwischen 20 und 37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und damit für dünnere ferroelektrische Schichten als 19 nm teilweise über der spontanen Polarisation von Einkristallen. Für die meisten Proben liegt jedoch die remanente Polarisation P_r weit hinter diesem Wert zurück und beträgt zwischen 4.6 und 6.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine Ausnahme stellt die in Abb. 7.6(b) dargestellte Probe dar. Diese $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/19 \text{ nm}$ $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ -Heterostruktur weist eine nahezu ideale Hysteresis auf, bei der die spontane Polarisation $P_s = (37 \pm 1) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ deutlich über der von Einkristallen liegt und die remanente Polarisation mit $P_r = (35 \pm 1) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ nicht weit hinter diesen Wert zurückfällt. Hier wird vermutlich, wie in Abschn. 1.3.2 beschrieben, die Tetragonalität der ferroelektrischen Schicht durch das Substrat erhöht und dadurch die ferroelektrische Polarisation verstärkt. Dieser Effekt erfordert äußerst glatte Grenzflächen zwischen Bottom-Elektrode und Ferroelektrikum, so dass es nicht zu einer Relaxation der Gitterparameter kommt. XRD-Messungen ergaben für die betreffende Probe einen gegenüber Einkristallen stark gestreckten Gitterparameter in [001]-Richtung von $c_{\text{BTO}} = (4.15 \pm 0.01) \text{\AA}$.

7.5.1 Untersuchung ultradünner Schichten bei tiefen Temperaturen

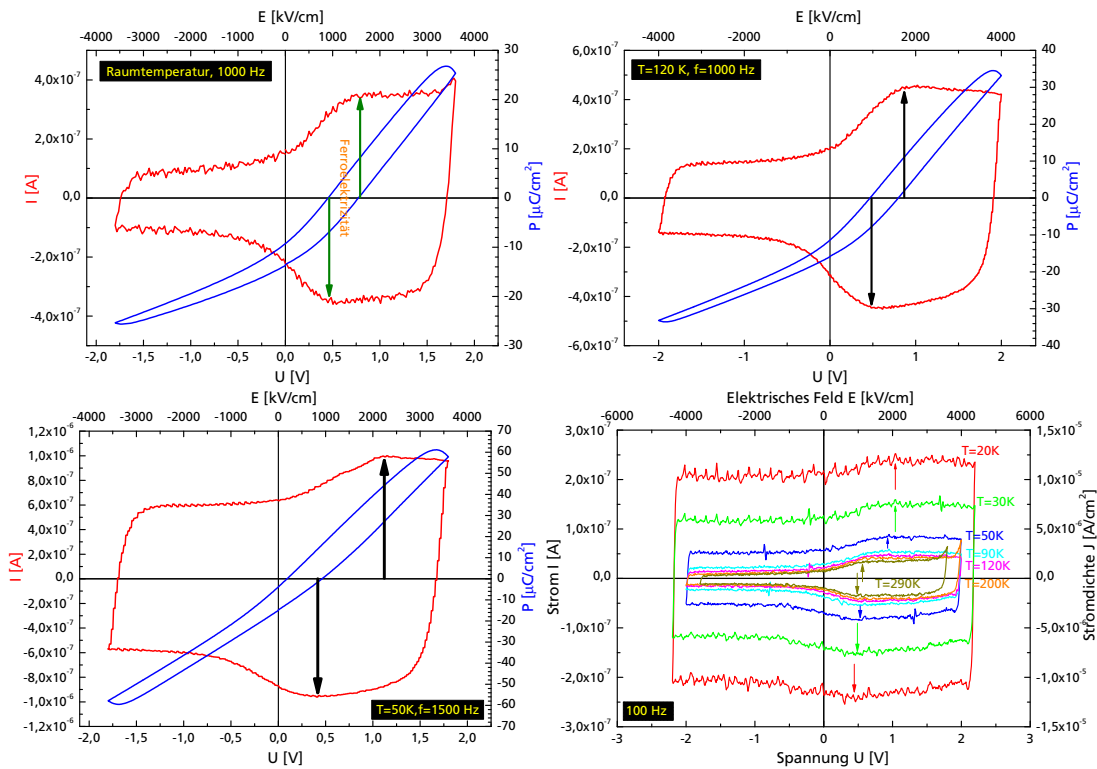


Abb. 7.7: $P(E)$ -Hysteresis von $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/5\text{ nm BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen

Auch mit *in-situ*-Deposition wurden Tunnelkontakte mit dünnen ferroelektrischen Schichten strukturiert und bei tiefen Temperaturen untersucht. $P(E)$ -Hysteresis-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigt Abb. 7.7. Es sind schwache Peaks im Verschiebungsstrom sichtbar, die sich bei sinkender Temperatur voneinander entfernen, was auf ein steigendes ferroelektrisches Koerzitivfeld hinweist. Das ferroelektrische Verhalten wird überlagert von einer hohen rechteck-förmigen $I-U$ -Kennlinie, die charakteristisch für einen Kondensator ist. Dieses dielektrische Verhalten verstärkt sich mit sinkender Temperatur. Das Koerzitivfeld beträgt $E_c = (300 \pm 50)\text{ kV}/\text{cm}$, das Zentrum der Hysteresis liegt bei $E_0 = (1300 \pm 200)\text{ kV}/\text{cm}$, für die spontane Polarisation kann ein Wert von $P_s = (3.5 \pm 1.0)\mu\text{C}/\text{cm}^2$ abgelesen werden. Bei Proben mit dünneren BaTiO_3 -Schichten konnte keine Ferroelektrizität mehr nachgewiesen werden.

7.6 Diskussion der ferroelektrischen Eigenschaften

7.6.1 Abhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke

In Abb. 7.8 sind das Koerzitivfeld der untersuchten Proben, der Imprint und die spontane Polarisation gegen die Schichtdicke aufgetragen. Das Koerzitivfeld der ex-situ hergestellten Proben zeigt nur eine schwache Abhängigkeit von der Schichtdicke, nur für die 5 nm dicke BaTiO_3 -Probe ist ein deutlich höheres Koerzitivfeld zum Umschalten der Polarisation nötig, was darauf

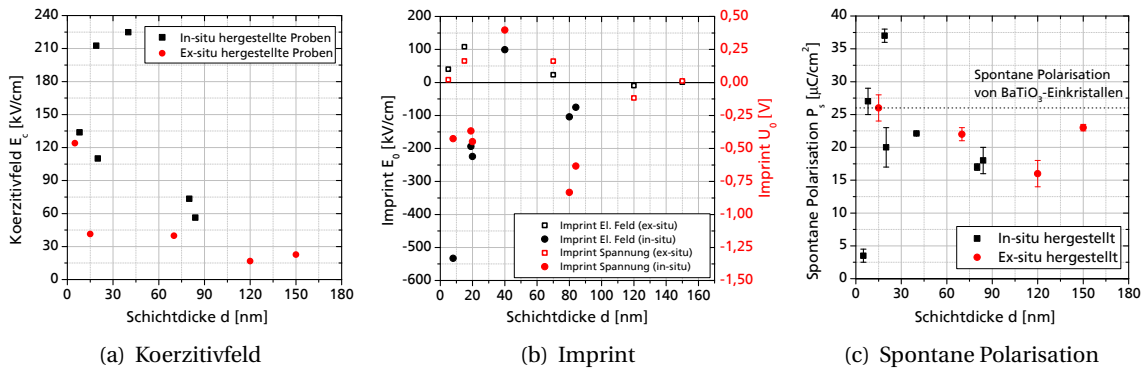


Abb. 7.8: Abhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke

hinweist, dass für diese niedrige Schichtdicke das ferroelektrische Verhalten durch das Depolarisationsfeld und/oder nicht-ferroelektrische „dead layers“ an der Ferroelektrikum-Elektroden-Grenzfläche unterdrückt wird.

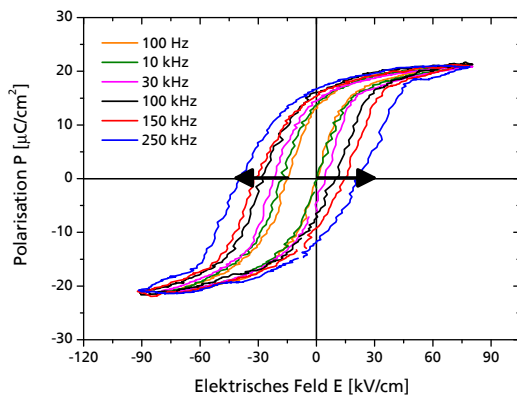
Bei den in-situ deponierten Heterostrukturen liegt das Koerzitivfeld bei allen Schichtdicken deutlich über dem der ex-situ hergestellten Proben und steigt mit sinkender Schichtdicke an. Dies ist ein Zeichen dafür, dass zwischen Ferroelektrikum und Elektrode nicht-ferroelektrische isolierende Schichten existieren, über die ein nicht unerheblicher Teil der angelegten Spannung abfällt. Nach Anlegen eines Feldes können Ladungsträger aus den Elektroden in diese dielektrische Schicht injiziert werden, die die Polarisation des Ferroelektrikums abschirmen [2]. Dies führt zu einer Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Schichtdicke.

Beim Imprint ergibt sich ein ähnliches Bild wie für das Koerzitivfeld. Hier zeigen die ex-situ hergestellten Proben relativ niedrige Werte unter $50 \text{ kV}/\text{cm}$ ohne klare Abhängigkeit von der Schichtdicke, während die in-situ hergestellten Filme einen deutlich höheren Imprint mit dem jeweils gleichen Vorzeichen aufweisen, der mit sinkender Schichtdicke stark ansteigt. Wie oben erwähnt, übersteigt dieser die Höhe des Koerzitivfeldes, so dass die spontane Polarisation ohne angelegte Spannung immer das gleiche Vorzeichen hat. Als Ursache für den Imprint wird eine Verunreinigung des Ferroelektrikums mit nicht-ferroelektrischen permanenten Dipolen angesehen, die durch ihre Ausrichtung eine Vorzugsrichtung der Polarisation definieren [3, 4]. Da der Imprint verstärkt bei den in-situ hergestellten Proben auftrat, ist zu vermuten, dass entweder das in dieser Sputteranlage verwendete BaTiO_3 -Target bereits die Verunreinigungen enthält oder während des Sputterns des Ferroelektrikums auch Partikel der Elektrodenmaterialien auf die Probe deponiert werden. Eine Verunreinigung mit permanenten Dipolen erklärt zwar den hohen Betrag des Imprints, nicht aber, dass stets dieselbe Polarisationsrichtung bevorzugt ist. Vorstellbar ist ein Einfluss der Wachstumsbedingungen, beispielsweise durch die vom Substrat vorgegebene Gitterverzerrung, oder von „gefangenen“ Ladungen an der Elektrode-Ferroelektrikum-Grenzfläche.

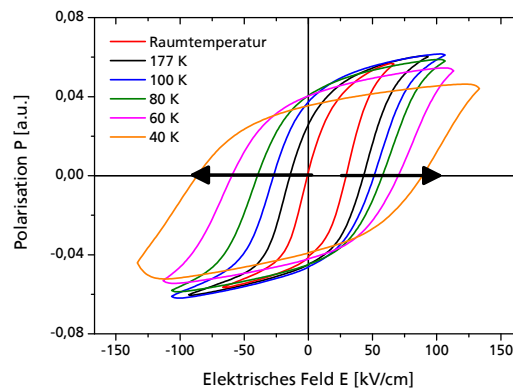
In der spontanen Polarisation der Proben zeigt sich keine signifikante Abweichung von ex-situ und in-situ hergestellten Proben. Die dicksten Proben mit Schichtdicken zwischen 70 und 150 nm zeigen eine spontane Polarisation im Bereich von $P_s = (20 \pm 3) \mu\text{C}/\text{cm}^2$, während dünnere Proben mit Schichtdicken zwischen 8 und 19 nm im Bereich der spontanen Polarisation von Einkristallen liegen, bzw. diese sogar überschreiten. Dies ist wohl dadurch zu erklären, dass die Gitterparameter der dickeren BaTiO_3 -Schichten auf den Wert von Einkristallen relaxiert sind, die sponta-

ne Polarisation aber aufgrund von Verunreinigungen nicht den Wert von hochreinen Einkristallen erreicht. Bei den dünneren ferroelektrischen Schichten findet keine vollständige Relaxation der Gitterparameter statt, so dass hier aufgrund der Stauchung durch das etwas kleinere Substrat die Tetragonalität und damit auch die Polarisation gegenüber Einkristallen erhöht wird. Bei den dünnsten untersuchten Schichten im Bereich von 5 nm war die Polarisation zu stark unterdrückt.

7.6.2 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit



(a) Frequenzabhängigkeit der Hysterese eines 120 nm dicken BaTiO₃-Filmes.



(b) Temperaturabhängigkeit der Hysterese eines 150 nm dicken BaTiO₃-Filmes.

Abb. 7.9: Temperatur- und Frequenzabhängige Hysterese-Messungen

Abb. 7.9(a) zeigt die Abhängigkeit der $P(E)$ -Hystereseschleife von der Frequenz. Wie in Abschn. 1.3.2 erläutert, folgt die Frequenzabhängigkeit des Koerzitivfeldes nach dem Modell von Ishibashi und Orihara einem Potenzgesetz der Form $E_c \propto f^{d/\alpha}$. Dieses Verhalten konnte bei diesen Messungen am Bariumtitanat aufgrund von hohen relativen Fehlern bei Frequenzen höher als 1 kHz nicht bestätigt werden, jedoch macht Abb. 7.9(a) deutlich, dass das Koerzitivfeld mit steigender Frequenz ansteigt.

Abb. 7.9(b) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hysterese am Beispiel einer 150 nm dicken BaTiO₃-Schicht. Hier wurden $P(E)$ -Kurven für verschiedene Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $T = 4.2\text{K}$ aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass die Koerzitivspannung mit sinkender Temperatur immer weiter steigt, während die spontane Polarisation nahezu konstant bleibt. Gleichzeitig verschiebt sich das Zentrum der $P(E)$ -Kurve immer weiter zu $V = 0$, d.h. der Imprint nimmt mit sinkender Temperatur ab. Das Ansteigen der Koerzitivspannung mit sinkender Temperatur wird auch von der Landau-Theorie (s. Abschn. 1.3.1) erwartet, konnte hier aber nur qualitativ bestätigt werden, da bei niedrigen Temperaturen die Koerzitivspannung die Durchbruchsspannung des Ferroelektrikums übersteigt, so dass die Hysterese von hohen Leckströmen überlagert wird, die eine genaue Bestimmung der ferroelektrischen Koerzitivspannung unmöglich machen.

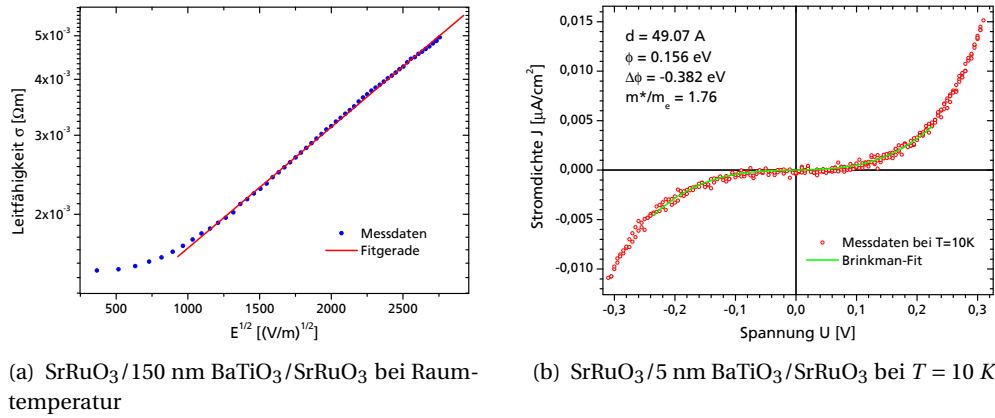


Abb. 7.10: Strom-Spannungs-Charakteristik

7.7 Strom-Spannungs-Charakteristik

Von einigen Proben wurden $I - U$ -Kennlinien aufgenommen, um den Charakter des Stromtransportes zu bestimmen. Da der Widerstand der ferroelektrischen Schicht um Größenordnungen über dem der elektrischen Zuleitungen liegt, konnte auf Vier-Punkt-Messungen verzichtet werden. Die Spannung wurde dabei sehr langsam variiert, um die Messung kapazitiver (Ent-)Ladeströme und ferroelektrischer Verschiebungsströme ausschließen zu können.

Aus der Form der $I - U$ -Kurve kann die Art des Stromtransportes bestimmt werden. Erhält man ein lineares Verhalten beim logarithmischen Auftrag der Leitfähigkeit σ gegen die Wurzel des angelegten Feldes \sqrt{E} , wie in Abb. 7.10(a) dargestellt, so deutet dies, wie in Abschn. 2.6 ausgeführt, auf Schottky-Injektion oder Poole-Frenkel-Leitung hin.

Ein anderer Fall zeigt sich in Abb. 7.10(b). Hier handelt es sich um die $I - U$ -Kurve eines 5 nm dicken SrRuO₃/5 nm BaTiO₃/SrRuO₃-Tunnelkontaktes bei $T = 10\text{ K}$. Aufgrund der Ergebnisse von Abschn. 7.2 muss bei der Verwendung von SrRuO₃-Elektroden darauf geachtet werden, dass bei tiefen Temperaturen die Leitfähigkeit der Elektrode die Tunnelleitfähigkeit übersteigt. Zur Überprüfung ist es möglich, eine $I - U$ -Charakteristik bei Kontaktierung der beiden silberfarbenen Kontakte in Abb. 4.7 auf S. 33 aufzunehmen und mit der $I - U$ -Charakteristik des Tunnelkontaktes zu vergleichen.

Die Kurvenform in Abb. 7.10(b) deutet auf Stromtransport durch Tunneln hin. Es wurde ein Brinkman-Fit (Gl. (2.23)) durchgeführt, der dies untermauert. Aus dem Brinkman-Fit ergeben sich für die Barrierendicke und -höhe realistische Werte von $d = 49.1\text{ Å}$ und $\phi = 0.156\text{ eV}$, während für den Asymmetrieparameter $\Delta\phi = -0.38\text{ eV}$ ein unrealistisch hoher Betrag berechnet wird.

Abb. 7.11 zeigt die $I - U$ -Charakteristik eines 5 nm dicken Tunnelkontaktes mit LaNiO₃-Elektroden bei verschiedenen Temperaturen. Hier liegen die gemessenen Ströme im unteren Picoamperere-Bereich und sinken deutlich mit der Temperatur, was darauf schließen lässt, dass der Stromtransport nicht durch direktes Tunneln dominiert wird, da dieses nur schwach temperaturabhängig ist. Schon bei $T = 150\text{ K}$ lag der Strom im Bereich der Messgenauigkeit des verwendeten Picoamperemeters von 10^{-13} A . Unterhalb dieser Temperatur konnte keine $I - U$ -Charakteristik

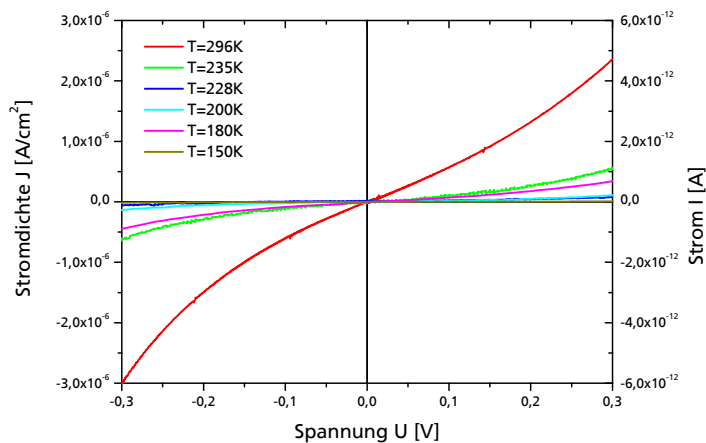


Abb. 7.11: $I(U)$ -Charakteristik für 5 nm Tunnelkontakt mit LaNiO_3 -Elektroden bei verschiedenen Temperaturen

mehr aufgenommen werden. Brinkman-Fits wurden durchgeführt und ergaben Barrierenbreiten zwischen 30 und 40 Å und Barrierenhöhen im Bereich von $\phi \approx 1$ eV. Hier war jedoch keine klare Systematik zu erkennen, was sich dadurch erklärt, dass bei den gemessenen Temperaturen der Stromtransport noch nicht durch direktes Tunneln dominiert wird, so dass die Werte des Brinkman-Fits mit Vorsicht zu genießen sind.

Dieses Verhalten deckt sich mit Abschätzungen aus der Brinkman-Formel: Bei einer symmetrischen Tunnelbarriere mit einer Barriere von $\phi = 1$ eV liegt bei einer Schichtdicke von 5 nm die Tunnelstromdichte im Bereich von 10^{-13} A/cm² und damit bei einer typischen Kontakt-Fläche von $200 \mu\text{m}^2$ der Tunnelstrom im Bereich von 10^{-18} A deutlich unter der Messgenauigkeit des verwendeten Picoamperemeters. Erst bei Schichtdicken unter etwa 3.5 nm steigt der Tunnelstrom in den messbaren Picoampere-Bereich. Resistives Schalten wie in Abb. 3.6 zeigte keine der untersuchten Proben.

Literatur

- [1] J. RODRÍGUEZ CONTRERAS, *Gesputterte $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ -Schichten auf SrTiO_3 -Substraten*, Institutsseminar (2000).
- [2] A. K. TAGANTSEV & I. A. STOLICHNOV, *Injection-controlled size effect on switching of ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1326 (1999).
- [3] U. ROBELS, J. H. CALDERWOOD & G. ARLT, *Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: An electrostatic model*, J. Appl. Phys. **77**, 4002 (1995).
- [4] P. J. SCHORN, U. BÖTTGER & R. WASER, *Monte Carlo simulations of imprint behavior in ferroelectrics*, Appl. Phys. Lett. **87**, 242902 (2005).

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden durch Hochdruckputtern Metall-Ferroelektrikum-Metall-Heterostrukturen aus oxidischen Materialien hergestellt mit dem Ziel, einen Einfluss der ferroelektrischen Polarisierung auf den Tunnelstrom durch eine ferroelektrische Tunnelbarriere festzustellen. Dieses Konzept des ferroelektrischen Tunnelkontakts wurde in Kapitel 3 vorgestellt. Für die ferroelektrische Barriere, deren Schichtdicke zwischen drei und 200 nm betrug, kam Barium-Titanat BaTiO_3 zum Einsatz, für die Elektroden wurde Strontium-Ruthenat SrRuO_3 und Lanthan-Nickelat LaNiO_3 verwendet.

Die gesputterten Schichten wurden zur Optimierung der Depositionsparameter strukturell mittels Röntgenbeugung und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Dabei ist es gelungen, epitaktische Schichten mit geringer Oberflächenrauigkeit ($r_{\text{rms}} < 0.20 \text{ nm}$) und hoher kristalliner Qualität (Breite der Rocking-Kurve $\Delta\omega < 0.05^\circ$) herzustellen. In Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen sich scharfe Grenzflächen zwischen Ferroelektrikum und Elektrode. Röntgenbeugungs-Messungen bestätigen die tetragonale Verzerrung der Barium-Titanat-Schichten, die zum Auftreten von Ferroelektrizität führt, die Höhe der Tetragonalität hängt von der Schichtdicke ab. In dünneren Schichten als 20 nm wurde die ferroelektrische Schicht in der Probenebene durch das Substrat gestaucht und damit die Tetragonalität erhöht.

Die Heterostrukturen wurden mittels UV-Lithographie und Argon-Ionenstrahlätzen strukturiert und elektrische Messungen sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen bis zu 4 K durchgeführt. Dabei zeigten die Proben mit einer Schichtdicke des Ferroelektrikums über 8 nm klar ferroelektrisches Verhalten. Die Ferroelektrizität konnte anhand der Messung von Polarisierung-Spannungs- und Kapazität-Spannungs-Charakteristik sowie durch Piezoresponse-Mikroskopie-Messungen bestätigt werden. Die hohe Tetragonalität der dünneren ferroelektrischen Schichten, die durch Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, äußert sich in einer gegenüber Einkristallen deutlich erhöhten spontanen Polarisierung. In dünneren Schichten als 8 nm war die Polarisierung stark unterdrückt. Bei $d = 5 \text{ nm}$ konnte eine schwache von kapazitivem Verhalten und Leckströmen überlagerte Polarisierung gemessen werden, bei dünneren Schichten war dies nicht mehr möglich.

Zur Untersuchung der Stromtransport-Mechanismen durch die ferroelektrischen Schichten wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik der Proben gemessen. Bei dickeren Proben zeigte sich hierbei der Schottky- oder Poole-Frenkel-Effekt als dominanter Stromtransport, während bei den 5 nm dicken ferroelektrischen Schichten Brinkman-Fits der Messwerte darauf hinweisen, dass hier der Stromtransport durch den Tunneleffekt vorherrscht. Die Fit-Parameter des Tunnelkontakts mit Strontium-Ruthenat-Elektroden ergaben realistische Werte, so dass angenommen werden kann, dass bei niedrigen Temperaturen tatsächlich direktes Tunneln den Stromtransport dominiert, während bei Verwendung von Lanthan-Nickelat-Elektroden bei tiefen Temperaturen keine Messungen mehr durchgeführt werden konnten, da der gemessene Strom unterhalb der

Messgenauigkeit des verwendeten Picoamperemeters lag. Eine durch das Schalten der Polarisierung hervorgerufene Hysterese in der Strom-Spannungs-Charakteristik konnte jedoch für keine der Proben beobachtet werden.

Erst bei ultradünnen Schichten im Bereich von 2-3 nm Schichtdicke ist davon auszugehen, dass direktes Elektronentunneln den dominierenden Stromtransport darstellt. Bislang konnte jedoch in oxidischen Ferroelektrika mit Schichtdicken unter 4 nm kein ferroelektrisches Verhalten anhand von elektrischen Messungen eindeutig nachgewiesen werden. Ein mögliches Material für zukünftige Arbeiten zur Herstellung von ferroelektrischen Tunnelkontakten sind ferroelektrische Polymere, deren kritische Schichtdicke deutlich niedriger liegt.

Einen interessanten Ansatz stellt die Herstellung von ferroelektrischen Tunnelbarrieren mit magnetischen Elektroden dar. Wie von Zhuravlev *et al.* beschrieben, wird aufgrund von theoretischen Simulationen erwartet, dass die Spinpolarisation durch Umschalten der Polarisation verändert werden kann [1]. Béa *et al.* beschreiben die Verwendung von magnetischen Halbleitern in Verbindung mit multiferroischen Materialien für den Einsatz in der Spintronik [2], wie z.B. in multiferroischen Tunnelbarrieren, die von Gajek *et al.* als Spinfilter-Bauelement verwendet wurden [3].

Desweiteren wurden jedoch auch andere Effekte beobachtet, die genauer untersucht werden sollten. Dies ist u. a. das Auftreten des Imprints bei den in-situ hergestellten Proben. Mögliche Gründe hierfür sind nicht-ferroelektrische Schichten an den Grenzflächen oder Verunreinigungen des Ferroelektrikums durch permanente Dipole. In beiden Fällen würde eine Beseitigung dieses Problems auch eine Verbesserung der ferroelektrischen Eigenschaften bedeuten.

Literatur

- [1] M. Y. ZHURAVLEV, R. F. SABIRIANOV, S. S. JASWAL & E. Y. TSYMBAL, *Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions*, Phys. Rev. Lett. **94**, 246802 (2005).
- [2] H. BÉA, M. BIBES, M. SIRENA, G. HERRANZ, K. BOUZEHOUE, E. JACQUET, S. FUSIL, P. PARUCH, M. DAWBER, J.-P. CONTOUR & A. BARTHÉLÉMY, *Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics*, Appl. Phys. Lett. **88**, 062502 (2006).
- [3] M. GAJEK, M. BIBES, A. BARTHÉLÉMY, K. BOUZEHOUE, S. FUSIL, M. VARELA, J. FONTCUBERTA & A. FERT, *Spin filtering through ferromagnetic BiMnO₃ tunnel barriers*, Phys. Rev. B **72**, 020406(R) (2005).

Konferenzbeiträge

Posterbeiträge

- E-MRS 2005 Spring Meeting, Straßburg, Frankreich, 31. Mai - 3. Juni 2005: *Displacive and Conductive Phenomena in Ferroelectric Thin Films*, RAMAMOORTHY RAMESH, ADRIAN PETRARU, ALEXANDER KAISER, HERMANN KOHLSTEDT, ULRICH BÖTTGER, RAINER WASER.
- Workshop on integrated Electroceramic Functional Structures, Berchtesgaden, 7.-8. Juni 2005: *Ferroelectric Tunnel Junctions: A theoretical approach*, HERMANN KOHLSTEDT, ALEXANDER KAISER, NICHOLAS PERTSEV, ADRIAN PETRARU, RAINER WASER.
- Workshop on integrated Electroceramic Functional Structures, Berchtesgaden, 7.-8. Juni 2005: *Probing the dielectric and piezoelectric response of nanoscale ferroelectric capacitors by an Atomic Force Microscopy based approach*, ADRIAN PETRARU, ALEXANDER KAISER, VALA-NOOR NAGARAJAN, HERMANN KOHLSTEDT, RAINER WASER.

Vorträge

- 2005 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 28. November - 2. Dezember 2005: *Ferroic Tunnel Junctions*, HERMANN KOHLSTEDT, NICHOLAS PERTSEV, ADRIAN PETRARU, ALEXANDER KAISER, RAINER WASER.
- Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 26.-31. März 2006: *Towards Ferroelectric Tunnel Junctions*, ALEXANDER KAISER, ADRIAN PETRARU, ULRICH POPPE, NICHOLAS PERTSEV, HERMANN KOHLSTEDT, RAINER WASER.

Danksagung

Ich möchte allen danken, die zu dieser Diplomarbeit beigetragen und mich dabei unterstützt haben. Dies sind insbesondere:

Dr. Hermann Kohlstedt für die Themenstellung der Diplomarbeit und deren sehr gute Betreuung, auch aus 8976 km Entfernung.

Prof. Dr. Mohsen Abd-Elmeguid für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit, reges Interesse an dieser und großes Entgegenkommen bei der Planung des Diplomkolloquiums.

Dr. Adrian Petraru und **Dr. Ulrich Poppe** für die hervorragende Betreuung und Zusammenarbeit und viele fruchtbare Diskussionen.

Prof. Dr.-Ing. Rainer Waser für die Möglichkeit, diese Arbeit am **Institut für Elektronische Materialien** anzufertigen und die zahlreichen Techniken, die dieses Institut bietet, nutzen zu können.

Martin Weides für viele wertvolle Tipps, die meine Experimente sowie die Arbeit im Forschungszentrum Jülich im allgemeinen betrafen, und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Den restlichen Mitgliedern unserer Mittagessen-Gruppe **Dr. Nicholas Pertsev**, **Dr. Gennady Vizardik** und **Marcin Mlynarczyk** für die Begleitung beim täglichen Marsch in die Kantine und viele interessante Gespräche.

Allen Mitarbeitern am **Institut für Elektronische Materialien** für eine gute Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit, dabei insbesondere **Bernd Hermanns** für die Deposition von Gold und SiO₂, für das Ionenstrahlätzen der Proben und viele Sicherheitstipps, **Hans Haselier** für die Deposition von Platin und **Maria Garcia** für die Unterstützung bei allen Verwaltungsangelegenheiten.

Axel Solbach für die Zurverfügungstellung der Daten der Synchrotron-Experimente und **Dr. Shaobo Mi** für die TEM-Daten.

Meiner Fahrgemeinschaft bestehend aus **Sarah Schaaf**, **Patrick Schützendorf** und meinem **Renn-Fiesta**, dank denen ich immer pünktlich nach Jülich und zurück gekommen bin.

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin **Doreen Löber** für regelmäßige Ablenkung von der Arbeit, geballte sprachliche Kompetenz und gute Laune, wenn es bei mir mal nicht so gut lief, sowie meinen Eltern **Jutta** und **Hans Joachim Kaiser** für die finanzielle Unterstützung, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre, und zahlreiche Telefonate und Besuche.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Diplomarbeit selbständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Köln, im Februar 2006

Alexander Kaiser